UNIVERSITÉ DE CAEN

FACULTÉ DES SCIENCES

N° D'ORDRE : 51

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE CAEN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bruno WOJTKOWIAK

INGÉNIEUR-CHIMISTE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

ASSISTANT

1re Thèse. — **Contribution à l'étude physico-chimique des alcynes.**

2e Thèse. — **Etude de la structure des molécules chimisorbées par spectroscopie d'absorption.**

Soutenues le 24 Mai 1961 devant la Commission d'Examen

MM.	R. ROMANET	*Président.*
	Ch. PRÉVOST	*Examinateurs.*
	A. COLOMBANI . . .	
	N. LOZAC'H	
	J. LECOMTE.	*Membre invité.*

— 1961 —

UNIVERSITÉ DE CAEN

FACULTÉ DES SCIENCES

N° D'ORDRE : 51

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE CAEN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bruno WOJTKOWIAK

INGÉNIEUR-CHIMISTE
LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
ASSISTANT

1re Thèse. — **Contribution à l'étude physico-chimique des alcynes.**

2e Thèse. — **Etude de la structure des molécules chimisorbées par spectroscopie d'absorption.**

Soutenues le 24 Mai 1961 devant la Commission d'Examen

MM.	R. ROMANET	*Président.*
	Ch PRÉVOST	*Examinateurs.*
	A. COLOMBANI . . .	
	N. LOZAC'H	
	J. LECOMTE.	*Membre invité.*

— 1961 —

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

UNIVERSITE DE CAEN
FACULTE DES SCIENCES
=-=-=

ANNEE SCOLAIRE 1960-1961

PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE DES SCIENCES

MM. LOZAC'H	Doyen, Professeur (Chimie)
DANGEARD	Professeur (Géologie)
SCHERER	Professeur (Physique Générale)
APERY	Professeur (Calcul différentiel et Intégral)
JACQUET	Professeur (Microbiologie)
BOCQUET	Assesseur, Professeur (Zoologie)
COLOMBANI	Professeur (Physique)
Mme. WALTER-LEVY	Professeur (Chimie)
MM. PITOT	Professeur (Botanique)
CAMPBELL	Professeur (Mécanique rationnelle)
BACHELET	Professeur (Chimie)
MALLIAVIN	Professeur (Mathématiques)
VIALLE	Professeur (Chimie)
COJAN	Professeur (Physique)
PALLU de la BARRIERE	Professeur (Mathématiques)
PHAM	Professeur (Mathématiques)
GIACOMO	Professeur (Physique)
REY	Professeur (Zoologie)
MONIER	Professeur (Minéralogie)
CONIA	Professeur (Chimie)
PAREYN	Professeur (Géologie)
BINET	Professeur sans chaire (Botanique)
ROMANET	Professeur sans chaire (Chimie)
NATAF	Professeur sans chaire (Mathématiques)
THUREAU	Professeur sans chaire (Electronique)
DOGUET	Maître de Conférences (Biologie Végétale)
CABANNES	Maître de Conférences (Physique)
RYBAK	Maître de Conférences (Physiologie Animale)
MABBOUX-STROMBERG	Maître de Conférences (Physique)
GIRAULT	Maître de Conférences (Mathématiques)
SCHAAL	Maître de Conférences (Chimie)
GEFFROY	Maître de Conférences (Mathématiques)
BARRAT	Maître de Conférences (Physique)
BERNARD	Maître de Conférences (Chimie)
LEGROS	Maître de Conférences (Physique)
GAULT	Maître de Conférences (Chimie)
SALMON	Maître de Conférences (Physique)
Mle. DEMEUSY	Maître de Conférences (Biologie)
MM. MOLLIER	Maître de Conférences (Chimie)
PINAZZI	Maître de Conférences (Chimie)
GRAF	Maître de Conférences (Physique)
KAUFFMANN	Maître de Conférences (Microbiologie)
Mme. CONNES	Maître de Conférences (Physique)

M. CAUCAL — Secrétaire Principal des Facultés

=-=-=-=-=-=

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542709_0031

A Monsieur le Professeur R. ROMANET

Hommage de respectueuse reconnaissance

Aux Miens

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de l'Université de Caen sous la direction de Monsieur le Professeur R. ROMANET.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ma reconnaissance et ma profonde gratitude pour ses conseils, pour l'intérêt qu'il a porté à mes recherches, pour le souci qu'il a pris de ma formation de spectroscopiste et pour l'impulsion qu'il a donné à mon travail.

Je prie Monsieur le Doyen N. LOZAC'H de croire à ma respectueuse reconnaissance.

J'exprime mes remerciements à Messieurs les Professeurs Ch. PREVOST et A. COLOMBANI et à Monsieur J. LECOMTE, Membre de l'Institut, qui ont bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail.

Je remercie enfin Melle DYVRANDE, M. TACHON, mes camarades et amis qui, de près ou de loin, ont pu faciliter mon travail.

TABLE DES MATIERES

=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

Page

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE

A. PREPARATION D'HYDROCARBURES ET DE DERIVES ACETYLENIQUES

I. Généralités

1. Préparation d'hydrocarbures acétyléniques

11. Méthodes de désaturation 1
12. Méthodes synthétiques 2

121. Carbures acétyléniques vrais 2
122. Carbures acétyléniques disubstitués 3

2. Préparation d'halogéno-1 alcynes-1 à partir des carbures acétyléniques correspondants 5

II. Partie expérimentale et Résultats

1. Préparation des alcynes-1 à chaîne droite 6

11. Mode opératoire 6
12. Purification 7

2. Préparation de carbures acétyléniques disubstitués aliphatiques 9

21. Alcoylation sur le dérivé magnésien acétylénique 9

211. Alcoylation par le sulfate d'alcoyle. 9
212. Alcoylation par un halogénure d'alcoyle 10

22. Alcoylation sur le dérivé sodé de l'alcyne-1 au sein de l'ammoniac liquide 10

221. Alcoylation par un halogénure d'alcoyle
222. Alcoylation par le sulfate d'alcoyle

3. Constantes physico-chimiques des alcynes à chaîne droite 12

4. Préparation d'alcynes ramifiés 12

5. Préparation d'arylalcynes 14

6. Préparation d'halogéno-1 alcynes-1 14

61. Chloro-1 alcynes-1 14
62. Bromo-1 alcynes-1 15
63. Iodo-1 alcynes-1 15

B. PREPARATION DE DEUTERO-1 ALCYNES-1 17

DEUXIEME PARTIE

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE COMPOSES ACETYLENIQUES

I. Absorption ultraviolette

1. Spectromètre et technique utilisés 18
2. Absorption ultraviolette d'hydrocarbures acétyléniques 21
3. Absorption ultraviolette des halogéno-1 alcynes-1 22
4. Absorption ultraviolette de quelques aryl-alcynes et produits apparentés 24

II. Spectroscopie d'absorption infrarouge et spectroscopie d'émission Raman

1. Appareils 26
2. Nombre d'ondes des vibrations de valence (CC—H) et (CC—D) 28

21. Alcynes-1 et deutéro-1 alcynes-1 à chaîne droite 28
22. Autres alcynes-1 29

3. Nombre d'ondes de la vibration de valence (C≡C) 30

31. Alcynes-1 et deutéro-1 alcynes-1 à chaîne droite 30
32. Autres alcynes-1 33
33. Hydrocarbures acétyléniques disubstitués 34
34. Arylalcyne disubstitué 36
35. Halogéno-1 alcynes-1 37
36. Intensités relatives des émissions Raman correspondant à $\Delta\nu$(C≡C) 38

4. Vibration de déformation angulaire δ(C≡C-H) et δ (C≡C-D) dans les alcynes-1 à chaîne droite 39

41. Vibration fondamentale 39
42. Premier harmonique 40

5. Vibrations de déformation angulaire $\delta (R-C\equiv C)_H$ et $\delta (R-C\equiv C)_D$ des alcynes-1 à chaîne droite 41

6. Vibrations de valence $\nu (R-CC)_H$ et $\nu (R-CC)_D$ pour les alcynes-1 à chaîne droite 41

7. Bandes harmoniques et bandes de combinaison dans les alcynes-1 à chaîne droite 42

71. Vibrations harmoniques de $\nu (CC-H)$ et $\nu (CC-D)$ 42
72. Raie de combinaison faisant intervenir $\nu (CC-H)$ 42

8. Vibrations de valence $\nu (CC-X)$ et $\delta (R-C\equiv C)$ dans les halogéno-1 alcynes-1 43

9. Intensités d'absorption intégrales des vibrations $\nu (CC-H)$ et $\nu (C\equiv C)$ dans les alcynes-1 et les deutéro-1 alcynes-1 à chaîne droite 43

TROISIEME PARTIE

COMPLEXES D'ASSOCIATION MOLECULAIRE DONNES PAR LES ALCYNES-1 ET LES DEUTERO-1 ALCYNES-1 A CHAINE DROITE 46

I. Influence des solvants sur les fréquences de vibration $\nu (CC-H)$ et $\nu (CC-D)$ des alcynes-1 et deutéro-1 alcynes-1 à chaîne droite

1. Généralités 47
2. Vibration de valence (CC-H) 49
3. Vibration de valence (CC-D) ; comparaison avec les résultats obtenus pour $\nu (CC-H)$ 51

II. Détermination des constantes d'association moléculaire des alcynes-1 et des deutéro-1 alcynes-1 avec différents accepteurs de proton

1. Principe de la méthode 54

11. Association donneur-donneur (autoassociation) 55
12. Association donneur-donneur et donneur-accepteur 59

121. Exposé de la méthode 59
122. Discussion 63

13. Technique et précision des déterminations 69

2. Autoassociation des alcynes-1 et des deutéro-1 alcynes-1 à chaîne droite 71

21. Alcyne-1 71
22. Deutéro-1 alcyne-1 73

3. Association des alcynes-1 et des deutéro-1 alcynes-1 à chaîne droite avec quelques accepteurs de proton 73

31. Octyne-2 accepteur 73
32. Acétonitrile accepteur 74
33. Para-dioxanne accepteur 74

CONCLUSION 77

BIBLIOGRAPHIE 79

INTRODUCTION

La préparation à l'état pur des composés acétyléniques présente de sérieuses difficultés, aussi rencontre-t-on dans la littérature chimique de nombreuses divergences concernant leurs propriétés physico-chimiques.

Dans le but de préciser certaines de ces propriétés pour les alcynes nous avons entrepris, dans la première partie de ce travail, la préparation à l'état très pur d'un certain nombre d'hydrocarbures acétyléniques, de quelques halogéno-1 alcynes-1 et de quelques deutéro-1 alcynes-1.

Dans la seconde partie l'étude spectroscopique de ces composés a été faite.

Dans le domaine des spectres électroniques les résultats les plus intéressants, pour des longueurs d'onde supérieures à 1860 Å, sont à attendre des arylalcynes et des halogéno-1 alcynes-1.

En ce qui concerne les spectres de vibration, les spectres d'absorption infrarouge (infrarouge classique et proche infrarouge) n'ont pas fait, jusqu'à ce jour, l'objet d'études d'ensemble. Par contre, les positions des principales raies des spectres d'émission Raman sont assez bien connues. Mais l'attribution de certaines raies pose des problèmes difficiles ; en particulier, la valeur de la fréquence de la vibration fondamentale $\nu(C\equiv C)$ dans les composés acétyléniques disubstitués reste très incertaine.

Dans la dernière partie de ce travail l'étude précise de l'absorption infrarouge des vibrateurs $\nu(CC-H)$ et $\nu(CC-D)$ nous a permis d'aborder les deux problèmes importants suivants :

- l'hydrogène acétylénique des alcynes-1 peut-il entrer dans la formation d'une liaison par pont hydrogène ?

- la triple liaison peut-elle jouer le rôle d'"accepteur" de proton dans la formation d'une telle liaison ?

PREMIERE PARTIE

A. PREPARATION D'HYDROCARBURES ET DE DERIVES ACETYLENIQUES

I. GENERALITES

I. PREPARATION D'HYDROCARBURES ACETYLENIQUES

On peut distinguer les méthodes dites de désaturation et les méthodes synthétiques.

11. Méthodes de désaturation :

Elles consistent à enlever une molécule d'hydracide à un halogéno-éthylénique du type

$$R - CH = CX - R'$$

ou deux molécules d'hydracide à un dérivé dihalogéné du type

$$R - CHX - CHX - R' \quad \text{ou} \quad R - CH_2 - CX_2 - R'$$

Avec ces dérivés dihalogénés on rencontre comme intermédiaire, isolé ou non, un dérivé du premier type.

L'enlèvement de la première molécule d'hydracide au dérivé dihalogéné est facile et se fait avec un excellent rendement : on fait agir, à température douce et en quantité équimoléculaire, l'éthylate de sodium en solution alcoolique étendue. Sauf cas particuliers, le sens de l'enlèvement de la molécule d'hydracide n'est pas univoque.

L'enlèvement de la deuxième molécule d'hydracide est beaucoup plus difficile. Pendant longtemps on l'a réalisé par action

prolongée de la potasse en solution alcoolique concentrée et bouillante. Ce réactif est également capable d'enlever la première molécule d'hydracide et par suite, dans le cas où l'on part d'un dérivé dihalogéné, on peut traiter directement ce dernier par la potasse alcoolique, l'isolement de l'halogénoéthylénique intermédiaire étant évidemment inutile (1).

L'enlèvement de la seconde molécule d'hydracide n'est pas non plus univoque ; on peut envisager en particulier la formation d'alléniques, mais cette formation n'a, semble-t-il, jamais été mise en évidence de façon certaine. De plus, la potasse alcoolique est un agent isomérisant pouvant provoquer une migration de la triple liaison vers le centre de la chaîne carbonée en passant sans doute par une étape intermédiaire allénique. Il en résulte que, sauf cas particuliers, on obtient des mélanges complexes d'où il est difficile d'extraire un produit pur.

D'autres solvants ont parfois été utilisés : alcool méthylique, alcool butylique, diéthylène glycol, éthylène glycol, pyridine, eau (2). On a également fait appel à la potasse en morceaux, à la potasse fondue (3), à une suspension de potasse pulvérulente dans une huile minérale (4).

Bourguel (5) a montré que la deuxième molécule d'hydracide peut également être enlevée par l'amidure de sodium pris en léger excès et sous forme pulvérulente dans un solvant inerte, kérosène par exemple (température de l'ordre de 120-150°). Ici encore l'enlèvement n'est pas univoque ; de plus le réactif peut provoquer une migration de la triple liaison vers une extrémité de la chaîne carbonée. En fait, la méthode a été surtout appliquée à la préparation d'hydrocarbures acétyléniques vrais à partir d'halogénoéthyléniques d'un des quatre types suivants :

$$R - CH = CHX \qquad R - CX = CH_2$$

$$R - CH = CX - CH_3 \qquad R - CX = CH - CH_3$$

Par suite de l'action isomérisante de l'amidure de sodium sur les alcynes-2 et les alcadiènes-1,2 on obtient essentiellement l'acétylénique vrai correspondant.

L'action de l'amidure de sodium a été effectuée parfois au sein de l'ammoniac liquide (6).

12 Méthodes synthétiques :

121. Carbures acétyléniques vrais.

On peut préparer des alcynes-1 par action d'un halogénure d'alcoyle sur le dérivé monosodé de l'acétylène au sein de l'ammoniac

liquide. Les bromures sont les halogénures le plus couramment utilisés.

$$RX + NaC{\equiv}CH \longrightarrow RC{\equiv}CH + NaX$$

La méthode a été découverte par Lebeau et Picon (7) ; ils utilisent les iodures d'alcoyle et préparent l'acétylure de sodium par passage d'un courant d'acétylène dans une solution de sodium dans l'ammoniac liquide.

Picon (8) a montré plus tard qu'il était préférable de prendre l'amidure de sodium à la place du sodium. La meilleure méthode est de préparer l'amidure en présence de nitrate ferrique comme catalyseur, juste avant son utilisation (9,10,11).

L'alcoylation de l'acétylure de sodium n'est effective qu'avec des dérivés du type $R - CH_2 - CH_2X$; normalement on utilise des bromures et l'opération est faite à la pression atmosphèrique dans l'ammoniac liquide bouillant. La purification de l'alcyne présente des difficultés ; le fractionnement doit être effectué au moyen d'une colonne à distiller suffisamment efficace.

Les sulfates d'alcoyle peuvent être utilisés à la place des halogénures et donnent parfois des rendements supérieurs (12,13) ; un seul des alcoyles entre en réaction. Les esters de l'acide para-toluène sulfonique ont également été utilisés parfois (12).

Tout récemment on a proposé de faire l'alcoylation de l'acétylure de sodium dans un solvant autre que l'ammoniac liquide : xylène ou mieux mélange xylène-diméthylformamide (31).

122. Carbures acétyléniques disubstitués.

Par action de l'amidure de sodium les carbures acétyléniques vrais donnent facilement un dérivé sodé acétylénique. Ce dernier réagissant sur un halogénure d'alcoyle ou un sulfate d'alcoyle au sein de l'ammoniac liquide donne le carbure acétylénique disubstitué correspondant (10,11,14)

$$RC{\equiv}CNa + XR' \longrightarrow RC{\equiv}CR' + XNa$$

On peut également faire réagir un sulfate d'alcoyle sur le dérivé magnésien acétylénique pris dans l'éther anhydre (15).

* *

*

En conclusion, la méthode synthétique permet seule, sauf cas particuliers, d'espérer la préparation d'acétyléniques disubstitués de structure connue.

Pour la préparation des carbures acétyléniques vrais nous avons, en général, utilisé la méthode synthétique.

Remarquons d'ailleurs que, partant d'acétylène et de deux halogénures d'alcoyle différents, il est possible de préparer l'acétylénique disubstitué correspondant sans avoir à isoler l'acétylénique vrai intermédiaire.

2. PREPARATION D'HALOGENO-1 ALCYNES-1 A PARTIR DES CARBURES ACETYLENIQUES CORRESPONDANTS

En règle générale la difficulté de préparation croît lorsque la masse atomique de l'halogène décroît : les dérivés iodés sont les plus faciles à préparer, les dérivés fluorés semblent être inconnus. Par ailleurs un accroissement de la mobilité de l'hydrogène acétylénique (cas du phénylacétylène ou du vinylacétylène par exemple) favorise l'obtention de ces dérivés.

La substitution directe de l'hydrogène acétylénique par l'halogène n'est possible que dans le cas de l'iode et les rendements ne sont bons qu'avec des carbures à hydrogène "très mobile" tels que le phényl-, le tolyl-, le vinyl-acétylène (24).

Normalement il est nécessaire de passer par l'intermédiaire d'un dérivé acétylénique métallique : dérivés cuivreux, argentique, sodé ou organomagnésien. Les dérivés sodés et les dérivés de Grignard donnent les résultats les meilleurs et sont de loin les plus utilisés.

La substitution du métal par l'halogène lui-même n'est possible que dans le cas de l'iode (16).

Dans tous les autres cas il faut faire appel à un "agent halogénant". Les plus intéressants sont :

- les hypohalogénites : l'hypoiodite de sodium permet une préparation facile des dérivés iodés ; l'utilisation de l'hypobromite de sodium est une bonne méthode de préparation des dérivés bromés (17). L'hypochlorite de sodium ne permet de préparer les dérivés chlorés que dans le cas de composés à hydrogène acétylénique particulièrement mobile.

- les halogénures de benzène sulfonyle $C_6H_5-SO_2X$. Cette méthode permet l'obtention des dérivés iodés et bromés et elle constitue le meilleur procédé de préparation des dérivés chlorés : méthode de Truchet (18).

II. PARTIE EXPERIMENTALE

et

RESULTATS

1. PREPARATION DES ALCYNES-1 A CHAINE DROITE

11. Mode opératoire

On a utilisé la méthode synthétique (19) avec des modifications techniques, résultats d'essais systématiques.

Toutes les opérations sont effectuées successivement dans un ballon à quatre tubulures équipé d'un agitateur mécanique du type Hershberg (20). Trois des tubulures portent respectivement un condenseur à mélange carboglace-acétone, un tube pour barbotage de gaz, une arrivée d'ammoniac liquide. La quatrième tubulure sert à l'introduction du sodium, ultérieurement de l'halogénure d'alcoyle au moyen d'une ampoule à brome, et enfin de l'eau en fin de préparation. Tout cet ensemble est soigneusement séché à l'étuve avant opération. Le ballon réactionnel est placé dans un récipient contenant un mélange carboglace-acétone dont la température est maintenue au voisinage de -40° afin de limiter la vaporisation de l'ammoniac liquide.

L'amidure de sodium est préparé juste avant emploi (21) à partir de sodium soigneusement nettoyé en présence de nitrate ferrique catalyseur (0,3 g environ de nitrate hydraté par atome-gramme de sodium) et de peroxyde de sodium promoteur (le peroxyde est obtenu en faisant barboter durant une quinzaine de secondes de l'air sec après la première addition de sodium).

L'acétylène monosodé est formé par barbotage d'un rapide courant d'acétylène dans la suspension d'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide tout en maintenant une faible agitation. L'acétylène, provenant d'une bouteille commerciale, est séché et débarassé des traces d'acétone par passage dans un piège maintenu vers -60°. Lorsque tout l'amidure de sodium a réagi le milieu

réactionnel redevient très foncé (coloration due aux particules colloïdales de fer) ; on réduit l'admission d'acétylène à un faible courant.

Pour alcoyler l'acétylure de sodium on introduit l'halogénure d'alcoyle fraîchement distillé (dans la proportion de 4,5 moles pour 5 atome-grammes de sodium) aussi rapidement que possible, tout en maintenant un faible courant d'acétylène ; la vitesse d'introduction est réglée d'après le reflux d'ammoniac dans le condenseur carboglace-acétone. L'introduction terminée on continue l'agitation rapide, toujours avec faible barbotage d'acétylène, pendant un laps de temps qui croît avec la longueur de la chaîne carbonée de l'halogénure (cf tableau I)*.

Immédiatement après on arrête le courant d'acétylène et on ajoute un volume d'eau, prise à 0°, égal environ au volume d'ammoniac liquide de départ. La vitesse d'admission de l'eau est réglée de façon à ne pas avoir un reflux trop violent d'ammoniac dans le condenseur afin de limiter les pertes en alcyne par entraînement.

L'addition d'eau terminée on décante la couche organique que l'on lave jusqu'à acidité avec une solution glacée d'acide chlorhydrique à 17 % (pour enlever le fer et l'ammoniaque restants) ; on neutralise ensuite avec une solution de carbonate de sodium à 2 % et sèche sur chlorure de calcium anhydre.

12. Purification

En plus de l'halogénure d'alcoyle n'ayant pas réagi les impuretés pouvant être présentes, par suite de réactions secondaires, sont les suivantes :

a) Alcène-1 provenant de la déshydrohalogénation de l'halogénure d'alcoyle sous l'action de l'acétylure de sodium :

$$R - CH_2 - CH_2X + NaC{\equiv}CH \longrightarrow R - CH = CH_2 + NaX + C_2H_2$$

b) Amines et halogénuure d'ammonium quaternaire provenant de l'action de l'halogénure d'alcoyle sur l'ammoniac liquide. En fait avec les bromures d'alcoyle à la température de -34° cette action est très lente.

c) Ether. Si l'halogénure d'alcoyle contient de l'alcool, ce dernier donne, par action de l'acétylure de sodium, l'alcoolate, lequel réagissant sur l'halogénure donne l'éther. Cette réaction (synthèse de Williamson) se produit même à la température de -34°

---

* Si la protection thermique du ballon réactionnel est suffisante il n'y a pas à ajouter d'ammoniac liquide au cours de toutes les opérations décrites depuis le début de la préparation.

Tableau I

Préparation d'alcynes-1 à partir de
l'acétylure de sodium dans l'ammoniac liquide

Alcyne-1	Agent d'alcoylation	Durée (h) (a)	Rdt (%)	Pureté (%) (b)
Butyne-1	$SO_4 (C_2H_5)_2$	3	65	$\sim$ 99
Pentyne-1	$CH_3-(CH_2)_2-Br$	5	74	$>$ 99,5
Hexyne-1	$CH_3-(CH_2)_3-Br$	6	88	$>$ 99,5
Heptyne-1	$CH_3-(CH_2)_4-Br$	8	79	$>$ 99,5
Octyne-1	$CH_3-(CH_2)_5-Br$	10	74	$\sim$ 100
Nonyne-1	$CH_3-(CH_2)_6-Br$	14	63	$>$ 99,5

(a) durée totale de l'opération d'alcoylation ;

(b) pureté déterminée par chromatographie en phase vapeur.

dans l'ammoniac liquide (9 b), d'où la nécessité de purifier avec soin l'halogénure d'alcoyle par distillation peu avant emploi. De plus toute eau ou soude présente dans les produits de départ donnera de l'alcool par action sur l'halogénure RX

$$H_2O \xrightarrow{HC_2Na} NaOH \xrightarrow{RX} ROH$$

d) Alcool. La formation d'éther ci-dessus peut être incomplète.

e) Carbure acétylénique disubstitué. L'acétylure de sodium préparé dans l'ammoniac liquide est pratiquement exempt de dérivé disodé Na - C≡C - Na (22), par contre les deux réactions suivantes expliqueraient la formation de carbure acétylénique disubstitué :

$$RC{\equiv}CH + NaC{\equiv}CH \rightleftharpoons RC{\equiv}CNa + HC{\equiv}CH$$

$$RC{\equiv}CNa + Rx \longrightarrow RC{\equiv}CR + NaX$$

La première de ces réactions a effectivement été signalée (23). L'expérience nous a montré qu'il y avait intérêt à faire barboter un faible courant d'acétylène pendant l'addition de l'halogénure d'alcoyle et ensuite jusqu'à l'addition d'eau. L'existence de cette réaction réversible en donne sans doute la raison.

Remarquons que le lavage à l'acide chlorhydrique étendu élimine les amines. L'alcyne-1 brut obtenu est purifié par distillation de précision à pression atmosphérique ou pression réduite suivant le cas. On utilise une microcolonne Podbielniak, à garnissage préformé, hauteur utile 50 cm, diamètre intérieur 8 mm, avec régulation automatique de pression en tête de colonne.

Le prélèvement, intermittent, est fait sur le liquide condensé ; rapport de rétrogradation 1/100. La température est prise en sommet de garnissage avec un couple fer-constantan dont la force électromotrice est mesurée par méthode d'opposition ; précision : 0,25°.

La distillation est suivie par chromatographie en phase vapeur du distillat ; la colonne de chromatographie a une longueur utile d'un mètre ; phase adsorbante : huile de silicone E 301 sur support Célite.

Le tableau I résume les résultats obtenus dans les meilleures conditions. Les rendements sont calculés par rapport à la quantité d'agent d'alcoylation prise au départ sans tenir compte de la quantité récupérée à la distillation. La vitesse de la réaction décroît avec l'allongement de la chaîne carbonée. Une augmentation de la durée de l'opération d'alcoylation par rapport à celle indiquée n'a pas apporté d'amélioration décisive du rendement. Dans le cas du butyne-1 et du pentyne-1 les rendements plus faibles obtenus sont dus à la grande volatilité de ces corps.

TABLEAU II

Préparation d'acétyléniques disubstitués
par l'intermédiaire du dérivé magnésien acétylénique

Alcyne préparé	Composé intermédiaire	Agent d'alcoylation	Solvant anhydre	Durée totale de l'alcoylation (h)	Rdt (%) (a)	Alcyne-1 récupéré (%)
Octyne-3	$CH_3-(CH_2)_3-C\equiv CMgBr$	$SO_4(C_2H_5)_2$	éther	12	71	9
"	"	C_2H_5Br	éther	14	31	45
"	"	$SO_4(C_2H_5)_2$	tétrahydro-furanne	12	20	52
"	"	C_2H_5Br	benzène	14	17	56
"	"	C_2H_5I	benzène	14	15	55
Octyne-2	$CH_3-(CH_2)_4-C\equiv CMgBr$	$SO_4(CH_3)_2$	éther	12	68	13
Octyne-4	$CH_3-(CH_2)_2-C\equiv CMgBr$	$SO_4(C_3H_7)_2$	éther	14	57	20

a) Rendement calculé par rapport à l'alcyne-1 de départ sans tenir compte de la quantité récupérée.

2) PREPARATION DE CARBURES ACETYLENIQUES DISUBSTITUES ALIPHATIQUES

Partant d'alcynes-1 préparés précédemment nous avons réalisé l'alcoylation

- soit sur le dérivé organomagnésien acétylénique en utilisant différents agents d'alcoylation dans différents solvants ;

- soit sur le dérivé sodé acétylénique en faisant appel à différents agents d'alcoylation dans l'ammoniac liquide.

Dans tous les cas les alcoylations sont faites à la pression atmosphérique à la température d'ébullition du solvant utilisé.

Il est possible de préparer des carbures acétyléniques disubstitués en une seule étape, c'est à dire sans isolement et purification de l'alcyne-1 intermédiaire (14), mais il est à prévoir - et l'expérience le confirme pleinement - que cette méthode donnera des produits dont la purification sera extrêment difficile ; en effet il est certain que le produit brut contiendra au moins les composés

$$R - C\equiv C - H \qquad\qquad R - C\equiv C - R$$
$$RBr \qquad\qquad R'Br$$

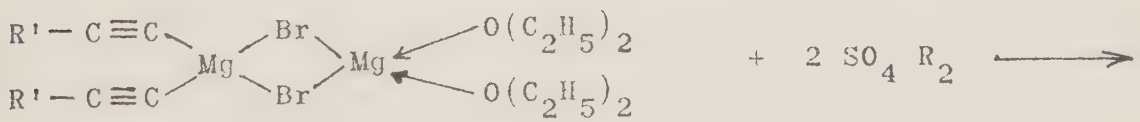
à côté du produit $R - C\equiv C - R'$ désiré.

Dans le cas de la préparation des composés "symétriques" $R - C\equiv C - R$ l'objection ci-dessus disparaît ; en fait l'expérience nous a montré que, même dans ce cas, l'isolement et la purification de l'alcyne-1 intermédiaire permet d'obtenir un produit final plus pur.

21. Alcoylation sur le dérivé magnésien acétylénique

Dans tous les cas le magnésien acétylénique est préparé dans l'éther anhydre à partir du bromure d'éthyl-magnésium.

211. Alcoylation par le sulfate d'alcoyle.



$$2\ R'-C\equiv C-R \ +\ 2\ SO_4RMgBr \ +\ 2\ (C_2H_5)_2O$$

L'alcoylation, lorsqu'effectuée dans l'éther anhydre, est conduite suivant la technique décrite dans (15), les réactifs étant pris dans la proportion d'une mole de dérivé magnésien pour deux moles de sulfate d'alcoyle suivant l'équation stoechiométrique de réaction ci-dessus ; les lavages finaux du produit brut sont faits comme dans le cas des alcynes-1.

TABLEAU III

Préparation d'acétyléniques disubstitués
par l'intermédiaire du dérivé sodé acétylénique
dans l'ammoniac liquide

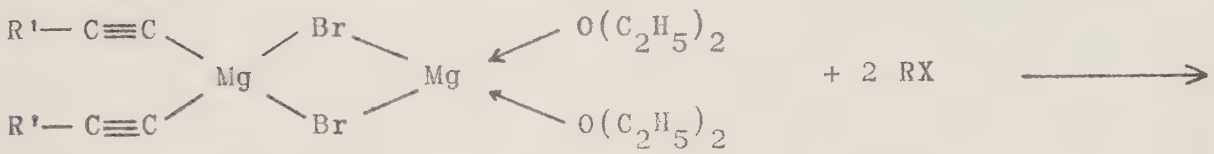
Alcyne préparé	Composé intermédiaire	Agent d'alcoylation	Durée totale de l'alcoylation (h)	Rdt (%) (a)	Alcyne-1 récupéré (%)
Octyne-3	$CH_3-(CH_2)_3-C\equiv CNa$	C_2H_5Br	5	72	9
"	"	C_2H_5I	5	58	23
"	"	$SO_4(C_2H_5)_2$	5	45	33
Octyne-2	$CH_3-(CH_2)_4-C\equiv CNa$	CH_3I	5	67	15
"	"	$SO_4(CH_3)_2$	4	47	30
Octyne-4	$CH_3-(CH_2)_2-C\equiv CNa$	C_3H_7Br	6	60	22

(a) Rendement calculé par rapport à l'alcyne-1 de départ sans tenir compte de la quantité récupérée.

Lorsque l'alcoylation est effectuée dans un solvant autre que l'éther anhydre on ajoute ce solvant à la solution du magnésien acétylénique dans l'éther et on distille ce dernier. Après quoi l'opération est conduite comme précédemment.

Les sulfates de méthyle et d'éthyle utilisés sont des produits commerciaux redistillés avant emploi ; le sulfate de propyle a été préparé suivant (25).

212. Alcoylation par un halogénure d'alcoyle



$$2\ R'-C\equiv C-R\ +\ MgX_2\ +\ MgBr_2\ +\ 2\ (C_2H_5)_2O$$

L'opération est conduite comme au § 211, les réactifs étant pris dans la proportion d'une mole de dérivé magnésien pour une mole d'halogénure d'alcoyle fraîchement distillé.

22. Alcoylation sur le dérivé sodé de l'alcyne-1 au sein de l'ammoniac liquide.

221 Alcoylation par un halogénure d'alcoyle.

$$R' - C\equiv C - H + NH_2Na \longrightarrow R' - C\equiv C - Na + NH_3$$

$$R' - C\equiv C - Na + RX \longrightarrow R' - C\equiv C - R + XNa$$

L'appareil est identique à celui utilisé pour la préparation des alcynes-1 et tous les réactifs sont pris en proportions stoechiométriques suivant les réactions ci-dessus. A la suspension d'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide préparée extemporanément on ajoute lentement en agitant l'alcyne-1 refroidi aux environs de -30° (durée d'introduction 1/2 heure). On poursuit l'agitation pendant une heure, puis, sans arrêter l'agitation, on verse lentement l'halogénure d'alcoyle refroidi aux environs de -30° ; l'agitation est poursuivie après pendant 4 heures environ. La fin de la préparation est la même que dans le cas des alcynes-1.

TABLEAU IV

Alcyne	Méthode de préparation	Rdt (%) (a)	Pureté (%) chromatographique
Butyne-2	(b)	40	~ 99
Pentyne-2	α et β (c)	58	> 99
Hexyne-2	α et β (c)	66	> 99,5
Heptyne-2	α et β (c)	65	> 99,5
Octyne-2	α et β (c)	67	~ 100
Nonyne-2	β (c)	60	> 99,5
Hexyne-3	α et β	68	> 99,5
Heptyne-3	α	70	> 99,5
Octyne-3	α et β	72	~ 100
Nonyne-3	β	69	> 99,5
Décyne-3	β	64	> 99,5
Octyne-4	α et β	57 et 60	~ 100
Nonyne-4	β	52	> 99,5
Décyne-4	α et β	49	> 99,5
Undécyne-4	β	46	> 99,5
Décyne-5	β	42	~ 99
Dodécyne-6	β	38	~ 99

(a) Rendement calculé par rapport à l'alcyne-1 de départ sans tenir compte de la quantité récupérée.

(b) Préparé en une seule étape par action de CH_3I .

(c) Méthode β utilisée avec CH_3I .

222 Alcoylation par le sulfate d'alcoyle.

$$R'-C\equiv C-Na + SO_4R_2 \longrightarrow R'-C\equiv C-R + SO_4RNa$$

La technique opératoire est la même que dans l'alcoylation par l'halogénure d'alcoyle (& 221).

* * *

*

Dans tous les cas la purification de l'acétylénique disubstitué obtenu présente de sérieuses difficultés ; elle a été faite par distillation de précision comme dans le cas des alcynes-1. Au cours de la distillation on récupère toujours de l'alcyne-1 de départ n'ayant pas réagi.

Quelques résultats obtenus dans l'alcoylation par l'intermédiaire du dérivé magnésien acétylénique sont consignés dans le tableau II.

Le tableau III rassemble quelques résultats obtenus dans l'alcoylation par l'intermédiaire du dérivé sodé acétylénique.

La comparaison des résultats contenus dans ces deux tableaux montre que les deux meilleures méthodes de préparation des carbures acétyléniques disubstitués sont

α) l'alcoylation par le sulfate SO_4R_2 du dérivé organomagnésien acétylénique au sein de l'éther anhydre ;

β) l'alcoylation par l'halogénure RBr du dérivé sodé acétylénique dans l'ammoniac liquide.

La première de ces deux méthodes a le gros inconvénient de n'utiliser que la moitié des radicaux R du sulfate d'alcoyle, ce qui est particulièrement gênant pour la préparation des alcynes-3 et au-delà, les sulfates d'alcoyle nécessaires n'étant pas d'un accès immédiat. Aussi la deuxième méthode a été adoptée pour la préparation des alcynes. De plus cette dernière méthode donne un produit dont la purification est en général moins difficile que celle du produit obtenu par la première méthode.

Les carbures acétyléniques disubstitués que nous avons préparés sont mentionnés dans le tableau IV.

TABLEAU V

Propriétés physiques des alcynes

Alcyne	n_D^{20}	E_{760}	E_{26}	E_{14}
Butyne-1	-	8,5	-	-
Pentyne-1	1,3855	40	-	-
Hexyne-1	1,3988	71,75	-	-
Heptyne-1	1,4085	99,5	-	-
Octyne-1	1,4160	125,5	-	-
Nonyne-1	1,4208	149	60,25	-
Butyne-2	1,3920	27	-	-
Pentyne-2	1,4045	55	-	-
Hexyne-2	1,4136	85	-	-
Heptyne-2	1,4213	111,25	-	-
Octyne-2	1,4273	136	-	-
Nonyne-2	1,4325	159	67	-
Hexyne-3	1,4112	81,5	-	-
Heptyne-3	1,4188	107	-	-
Octyne-3	1,4252	133	-	-
Nonyne-3	1,4305	156	65,50	-
Décyne-3	1,4341	-	82	-
Octyne-4	1,4248	131,5	-	-
Nonyne-4	1,4300	155	64,5	-
Décyne-4	1,4338	-	81	-
Undécyne-4	1,4369	-	-	84
Décyne-5	1,4332	-	80,5	-
Dodécyne-6	1,4390	-	-	96,5

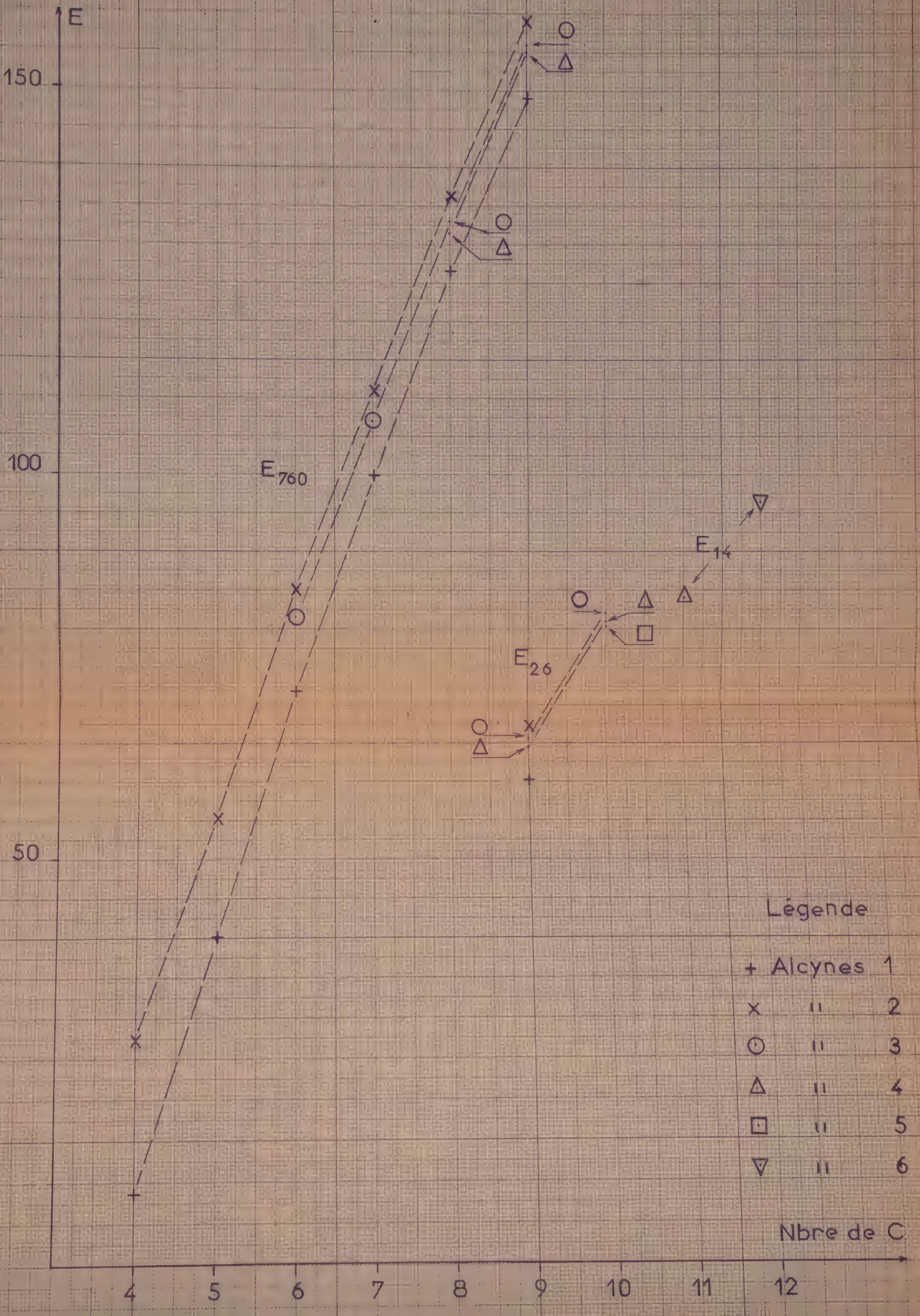


Fig. 1 : Température d'ébullition des Alcynes

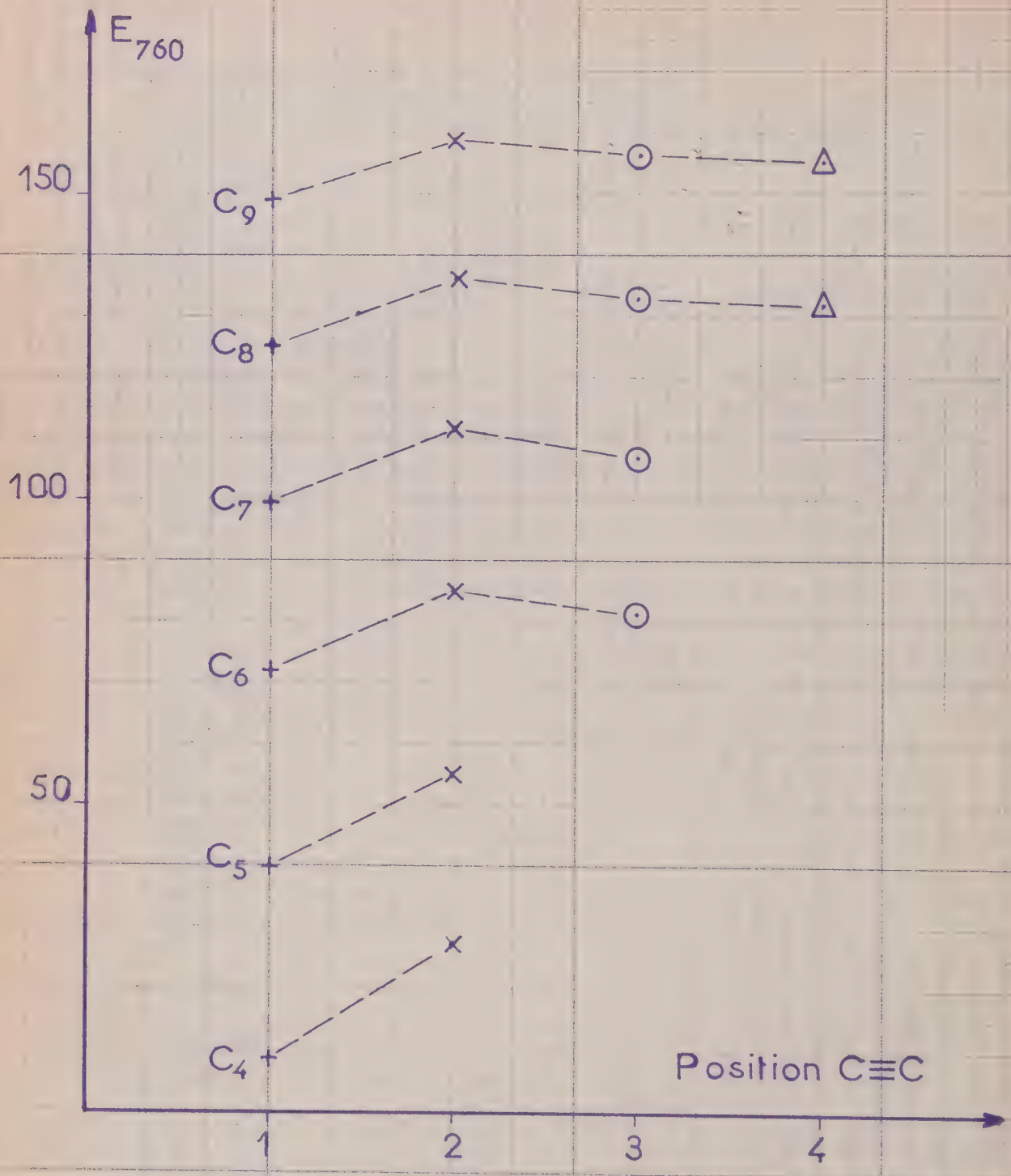


Fig 2 : Température d'ébullition des Alcynes

3. CONSTANTES PHYSICOCHIMIQUES DES ALCYNES A CHAINES DROITES

Les constantes physicochimiques - indice de réfraction et température d'ébullition - de tous les alcynes à chaîne droite préparés dans ce travail sont présentées dans le Tableau V et dans les fig 1 à 5. Ces résultats appellent les remarques suivantes :

a) la proximité des températures d'ébullition des isomères 2 et 3 et encore plus des isomères 3, 4 ... montrent l'intérêt fondamental des méthodes de synthèse univoques de ces carbures ;

b) dans la préparation de carbures acétyléniques de grande pureté il y a intérêt non seulement à opérer en deux étapes (cf plus haut) mais encore à substituer d'abord sur l'acétylène le radical le plus long ; on voit en effet par la comparaison des températures d'ébullition des alcynes et des halogénures d'alcoyle que c'est ce procédé qui donne les mélanges alcyne-bromure d'alcoyle les plus faciles à séparer ;

c) lorsque la triple liaison se déplace de 1 en 2 puis en 3 dans la chaîne carbonée la température d'ébullition et l'indice de réfraction varient comme la pseudo-conjugaison (hyperconjugaison). Rappelons que les orbitales des deux hydrogènes d'un groupement CH_2 sont équivalentes à une orbitale de groupe de symétrie σ et une orbitale de groupe de symétrie π_y (ou π_z), c'est à dire une pseudo-orbitale π ; de même, les orbitales des trois hydrogènes d'un groupement CH_3 sont équivalentes à une orbitale de groupe σ et deux orbitales de groupe pseudo π_y et pseudo π_z. A partir de la position 3 la pseudo conjugaison varie très peu, la température d'ébullition et l'indice de réfraction également. Remarquons au passage que la faible autoassociation des alcynes-1 ne peut élever que faiblement leur température d'ébullition.

On peut encore traduire ces résultats en disant que dans la famille des carbures acétyléniques disubstitués les alcynes-2 se classent à part.

4. PREPARATION D'ALCYNES RAMIFIES

La préparation, à l'état pur, d'alcynes ramifiés en α de la triple liaison présente de très sérieuses difficultés les méthodes synthétiques étant en défaut ; les restrictions signalées pour la première alcoylation de l'acétylène sont également vraies pour la seconde : l'halogénure

$$(R_1R_2)\ CHX \qquad \text{ou} \qquad (R_1R_2R_3)\ CX$$

subit essentiellement une déshydrohalogénation.

La seule méthode nous ayant donné de faibles résultats consiste à faire agir le bromure du radical ramifié sur l'organo-magnésien acétylénique au sein de l'éther anhydre.

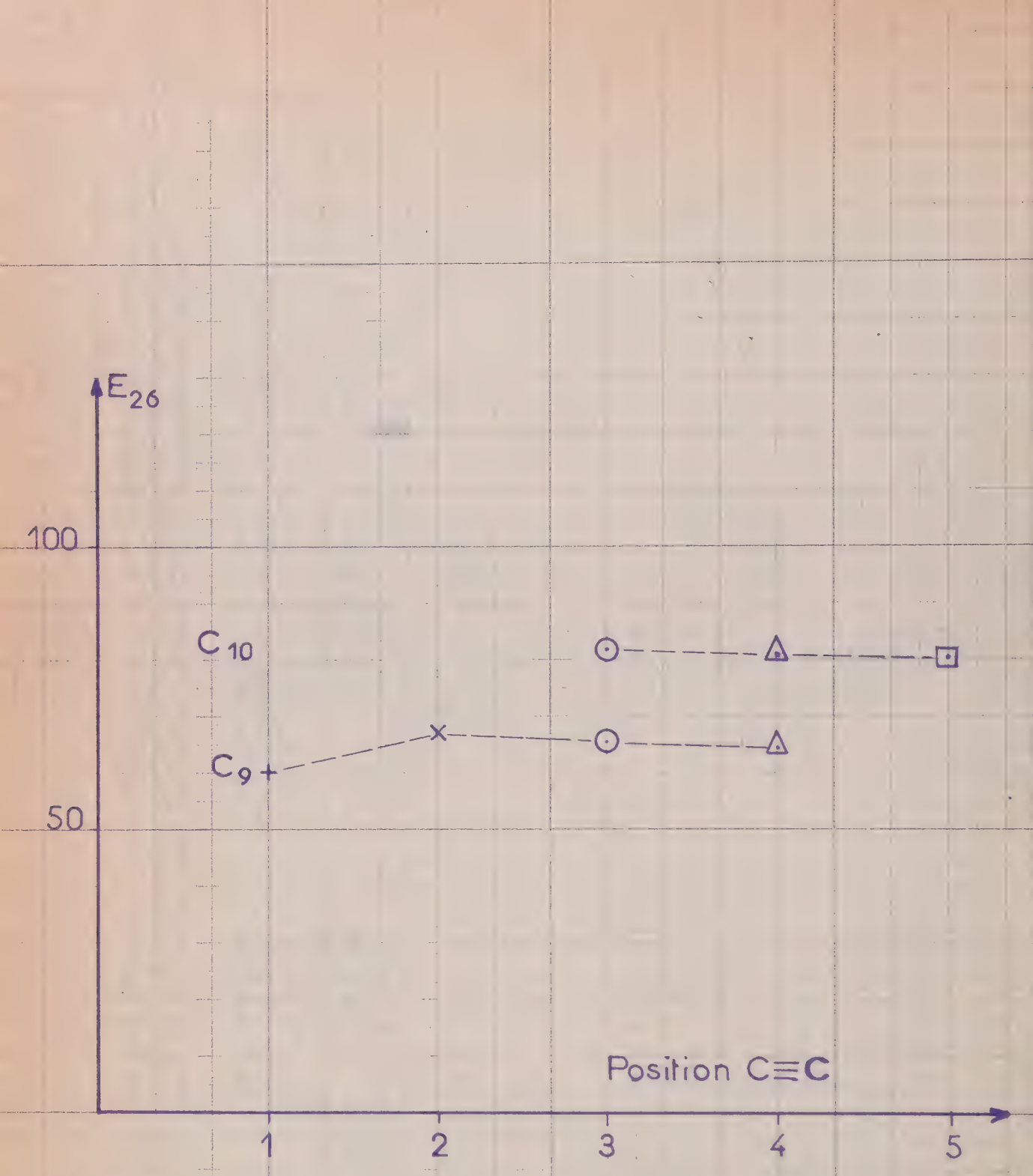


Fig 3 : Température d'ébullition des Alcynes

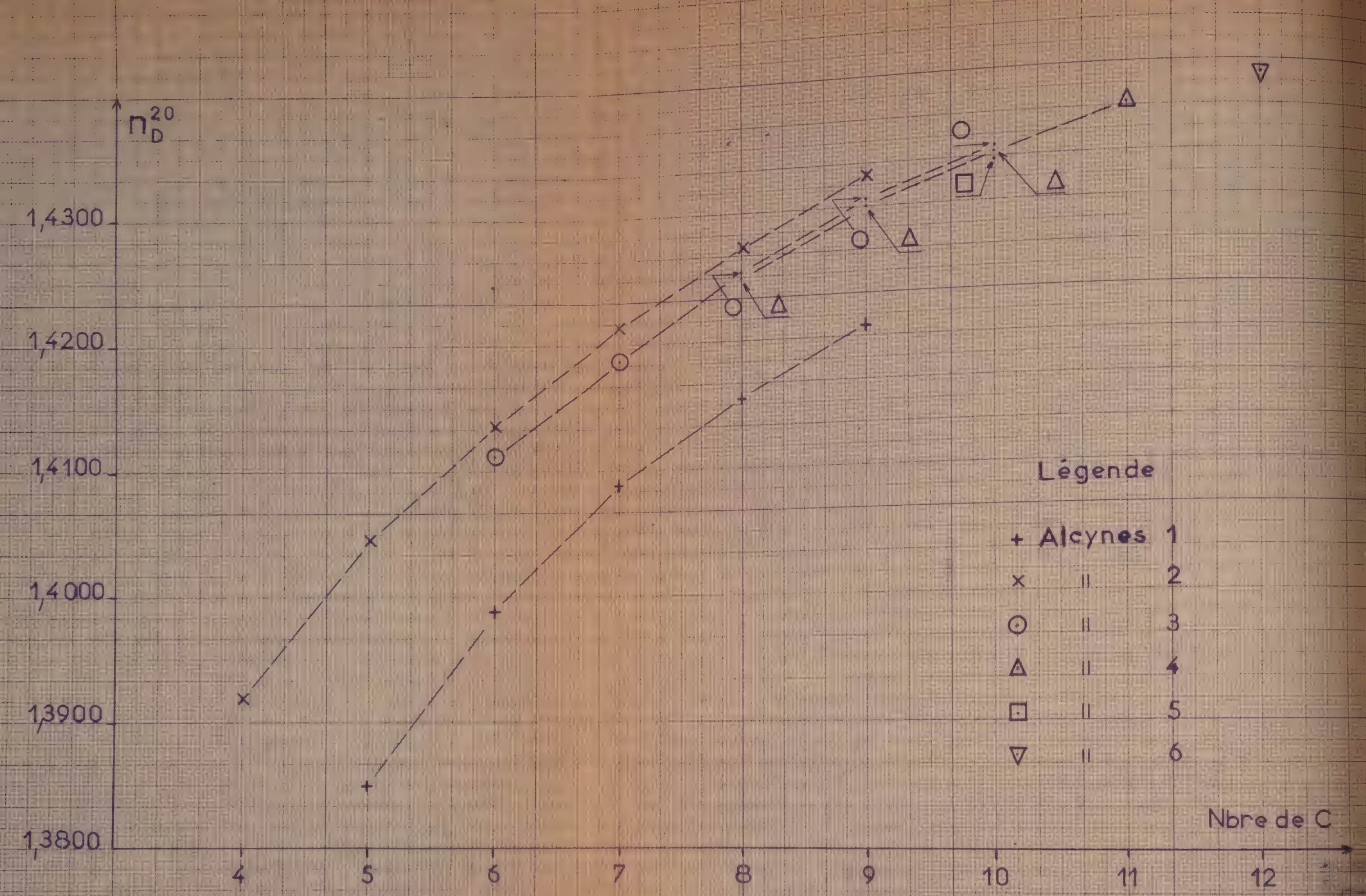


Fig 4 : Indice de réfraction des Alcynes

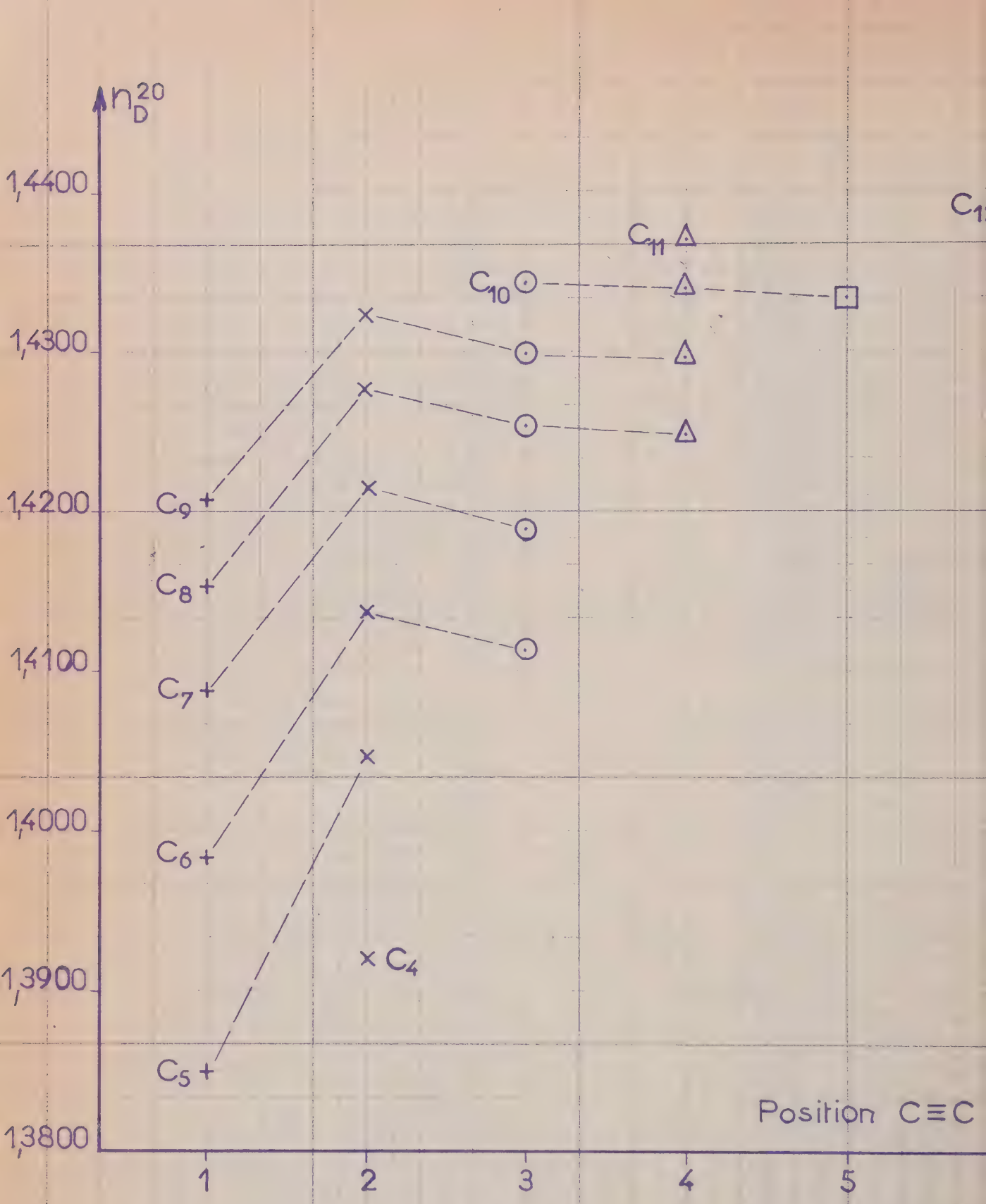


Fig 5 : Indice de réfraction des Alcynes

Ainsi a été préparé le diméthyl-2,2 octyne-3

$$CH_3 - (CH_2)_3 - C\equiv C - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - CH_3$$

par condensation, dans l'éther anhydre, du bromure de tertiobutyle sur le bormure d'hexynyl-magnésium.

Rdt : 4 % par rapport à l'hexyne-1

$E_{70} = 79,5$ $\qquad\qquad$ $n_D^{20} = 1,4270$

Signalons qu'on ne récupère pas d'alcyne-1 de départ l'hydracide formé se fixant sur la triple liaison.

Les méthodes de déshydrohalogénation, lorsqu'elles sont univoques, permettent naturellement la préparation d'alcynes ramifiés à l'état pur. Ce cas se présente, par exemple, dans l'obtention des alcynes-1 du type

$$(R_1R_2R_3)\ C - C\equiv C - H$$

Ainsi a été préparé le diméthyl-3,3 butyne-1 à partir de la cétone

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - CO - CH_3 \quad \text{(pinacolone)}$$

par substitution de deux atomes de chlore à l'atome d'oxygène cétonique par PCl_5 puis enlèvement de deux moles d'acide chlorhydrique par la potasse alcoolique à l'ébullition (26).

Rdt : 56 % par rapport à la cétone

$E_{760} = 37°$ $\qquad\qquad$ $n_D^{20} = 1,3749$

La pinacone a été préparée par la méthode suivante : réduction duplicative de l'acétone effectuée par l'aluminium en poudre en milieu furannique, rendement 75 % en glycol (27 a) ; puis déshydratation avec transposition pinacolique (27 b).

5. PREPARATION D'ARYL ALCYNES

Les méthodes synthétiques ne s'appliquent pas, en général, à l'introduction d'un radical aryle.

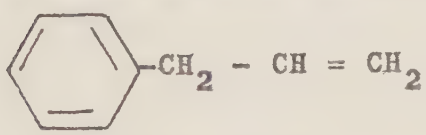
Pour la préparation des aryl alcynes-1 on peut, en général, utiliser la méthode de déshydrohalogénation de Bourguel par l'amidure de sodium. Ainsi on peut obtenir le phényl-4 butyne-1 (30) à partir du phényl-4 bromo-2 butène-1, lui même obtenu par action du bromure d'allyle sur le chlorure de benzylmagnésium.

Nous avons préparé le phénylacétylène suivant Campbell (28) par fixation de 2 atomes de brome sur le styrène et déshydrohalogénation par l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide

Rdt : 71 % par rapport au styrène

$E_{80} = 76°$; $E_{14} = 62,5°$ $n_D^{20} = 1,5478$

La même méthode appliquée au phényl-3 propène-1



ne nous a pas conduit au produit attendu, le phényl-3 propyne-1, mais au phényl-1 propyne-1, identique au produit obtenu par méthylation du phénylacétylène. Ce résultat doit certainement être rattaché au fait que, dans le composé obtenu, la triple liaison est conjuguée du noyau benzénique, ce qui donne une énergie de résonance nettement plus grande que dans le produit attendu.

Rdt : 41 % par rapport au phényl-3 propène-1

$E_{14} = 69°$ $n_D^{20} = 1,5645$

Le phényl-3 propène-1 a été préparé suivant Tiffeneau (29) par action du bromure de phénylmagnésium sur le bromure d'allyle.

6. PREPARATION D'HALOGENO-1 ALCYNES-1

61. Chloro-1 alcynes-1

Ils ont été préparés par la méthode de Truchet (18). Le dérivé sodé de l'alcyne-1 est obtenu par action de l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide. L'halogénation est faite par le chlorure de benzène sulfonyle dans l'éther anhydre à l'ébullition. Il faut prendre soin de chasser complètement l'ammoniac lors du

changement de solvant pour éviter la formation ultérieure de phénylsulfamide.

Chloro-1 heptyne-1 ; Rdt : 54 %

E_{26} = 47°,75 n_D^{20} = 1,4420

Chloro-1 octyne-1 ; Rdt : 52 %

E_{26} = 64°,25 n_D^{20} = 1,4450

62. Bromo-1 alcynes-1

Ces dérivés ont été obtenus à température ambiante par action d'une solution aqueuse d'hypobromite de potassium sur l'alcyne-1 correspondant en présence d'un agent émulsifiant : stéarate de sodium (17). Durée de l'agitation : 9 heures et demie.

Bromo-1 heptyne-1 ; Rdt : 52 %

E_{26} = 67° n_D^{20} = 1,4665

Bromo-1 octyne-1 ; Rdt : 50 %

E_{26} = 83° n_D^{20} = 1,4670

63. Iodo-1 alcynes-1

Ils ont été préparés par action directe de l'iode sur le dérivé organomagnésien acétylénique (16) dans l'éther anhydre à l'ébullition. On prend l'iode en excès pour éviter la formation de diacétylénique.

Iodo-1 alcynes-1	Rdt (%)	E_{26}	n_D^{20}
pentyne	72	54	1,5235
hexyne	68	76	1,5165
heptyne	65	87,5	1,5125
octyne	60	106,5	1,5085

Tous les halogéno-1 alcynes-1 préparés ont été purifiés par distillation analytique. La pureté chromatographique déterminée immédiatement après distillation est de l'ordre de 98-99 %. Les produits sont conservés à l'abri de la lumière à 0° et sous atmosphère d'azote. Leur stabilité décroît dans l'ordre : dérivés chlorés, bromés, iodés.

Remarque sur l'action physiologique des composés acétyléniques.

Nous avons constaté au cours des nombreuses manipulations qui ont été faites que l'inhalation des halogéno-1 alcynes-1 provoque des céphalées et une fatigue plus ou moins intense. Par contre les alcynes ont une action soporifique marquée.

B. PREPARATION DE DEUTERO-1 ALCYNES-1

Cette préparation a déjà été publiée (32). Trois méthodes de préparation ont été expérimentées :

- décomposition par l'eau lourde du dérivé sodé du carbure acétylénique ;
- décomposition par l'eau lourde du dérivé magnésien acétylénique ;
- échange isotopique de l'hydrogène acétylénique vrai avec le deutérium de l'eau lourde.

Cette dernière méthode s'est révélée la meilleure pour l'obtention des deutéro-1 alcynes-1 de richesse isotopique élevée (>95 %). En fait la vitesse d'échange isotopique est relativement faible ce qui est inattendu pour un hydrogène dont le caractère "acide"est marqué. Toutefois il importe de signaler que l'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire des alcynes-1 a montré que l'hydrogène acétylénique vrai ne s'échange pas rapidement entre molécules d'un même carbure acétylénique pris à l'état pur, le temps de séjour moyen d'un tel hydrogène dans un site moléculaire donné étant supérieur à 0,4 sec (33).

Les constantes d'équilibre des équilibres d'échange isotopique ont été déterminées.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE COMPOSES ACETYLENIQUES

I. ABSORPTION ULTRAVIOLETTE

1. SPECTROMETRE ET TECHNIQUE UTILISES.

L'absorption ultraviolette des alcynes se place à des longueurs d'onde inférieures à 2000 A, donc dans une région où l'expérimentation est difficile en raison :

- de la faible émission des sources ;
- de l'absorption importante par les matériaux utilisés (prisme, fenêtres des cuves de mesure) ;
- de l'absorption par l'oxygène de l'air ;
- de la difficulté de trouver un solvant suffisamment transparent ;
- de l'importance de l'énergie parasite (énergie diffusée).

Les mesures ont été faites dans la zone 1860 - 3000 Å au moyen d'un spectromètre enregistreur Beckman modèle DK-1 équipé d'une source au deutérium neuve. Toute la partie optique de l'appareil est balayée de façon continue par un courant d'azote sec. Les cuves utilisées ont été spécialement appariées ; les fenêtres sont en quartz spécial (Suprasil), leur épaisseur utile est de 1,01 mm.

On a employé comme solvant le cyclohexane ou l'heptane spécialement purifiés et filtrés. Dans la région de 1860 - 1960 Å les concentrations des solutions utilisées sont de l'ordre de 10.10^{-3} mole/l pour les alcynes et les halogéno-1 alcynes-1 et de 10^{-3} mole/l pour les aryl-alcynes.

Les corrections d'énergie parasite ont été faites en appliquant la relation :

$$T_r = \frac{T_{obs} - K}{1 - K} \qquad \text{ou} \qquad A_r = \log \frac{1 - K}{T_{obs} - K}$$

T_r : transmittance réelle
T_{obs} : transmittance observée
A_r : Absorbance réelle
K : coefficient d'énergie parasite.

Le coefficient K a été déterminé par 2 méthodes.

1) Méthode du filtre.

Elle permet une détermination rapide du coefficient d'énergie parasite. Le filtre utilisé * est opaque à toutes les radiations de longueur d'onde inférieure à 2200 Å et parfaitement transparent dans la région du maximum d'émission de la source (2800 à 4000 Å). Comme on peut admettre que l'énergie parasite correspond essentiellement à des radiations de cette région spectrale, il est possible d'enregistrer directement la courbe K (λ) dans les conditions expérimentales utilisées pour l'obtention des spectres. L'opération est rapide, la courbe K (λ) peut être enregistrée immédiatement après chaque spectre et avec les mêmes axes de coordonnées.

2) Méthode des écarts apparents à la loi de Beer (34-36).

Cette méthode est d'une application beaucoup plus longue, mais donne des résultats plus sûrs.

D'après la loi de Beer, A (c) est, dans des conditions expérimentales constantes, à une longueur d'onde donnée, représentée par une droite passant par l'origine. Aux très faibles concentrations utilisées dans le présent travail il n'y a aucune raison d'ordre interactions moléculaires pour que la loi de Beer ne soit pas satisfaite. Si elle ne l'est pas, la cause est l'existence d'énergie parasite. Par suite dans les conditions opératoires adoptées et pour la longueur d'onde considérée, on détermine par point la courbe T_{obs} en fonction de c. On en déduit la famille de courbes A en fonction de c correspondant aux différentes valeurs de K ($0 < K < 1$). Dans cette famille de courbes se trouve une droite passant par l'origine, la valeur de K correspondante est la valeur de K cherchée. La même opération est à recommencer pour les différentes longueurs d'onde. Par suite cette méthode est longue ; de plus la détermination du coefficient K (λ) doit être faite avant la série de spectres et après, la valeur de K dépendant de l'âge de service de la source.

* filtre étalonné fourni par la maison Beckman

Le tableau VI donne les résultats obtenus par les deux méthodes avec une source au deutérium neuve, en utilisant les deux cuves mentionnées ci-dessus et le cyclohexane comme solvant.

TABLEAU VI

Valeurs du coefficient d'énergie parasite K pour différentes longueurs d'onde, déterminées
1) par la méthode du filtre
2) par la méthode des écarts apparents à la loi de Beer.

λ (Å)	1860	1870	1880	1890	1900	1950	2000
(1) K (x100)	14	8	5,5	3	2	0,20	0,00
(2) K (x100)	15	8,7	6,0	3,8	2,5	0,30	0,00

La figure 6 donne la courbe K en fonction λ d'après les données du tableau VI obtenues par la méthode des écarts apparents à la loi de Beer.

La courbe de transmittance corrigée est tracée point par point à partir de la courbe expérimentale en utilisant pour chaque longueur d'onde la formule de correction ci-dessus et en prenant pour K les valeurs du tableau VI (cas 2) ou celles déduites de la figure 6 pour les longueurs d'onde intermédiaires.

L'étalonnage de l'instrument a été fait en utilisant les raies d'émission de l'arc au mercure, le spectre d'absorption du benzène à l'état vapeur [raies principales de la série A suivant la notation de Sponer et collaborateurs (37)] et l'absorption de l'oxygène dans la région de 1860 Å (38).

Dans la région de 2500 Å la précision de l'étalonnage est supérieure à $\pm$ 1 Å.

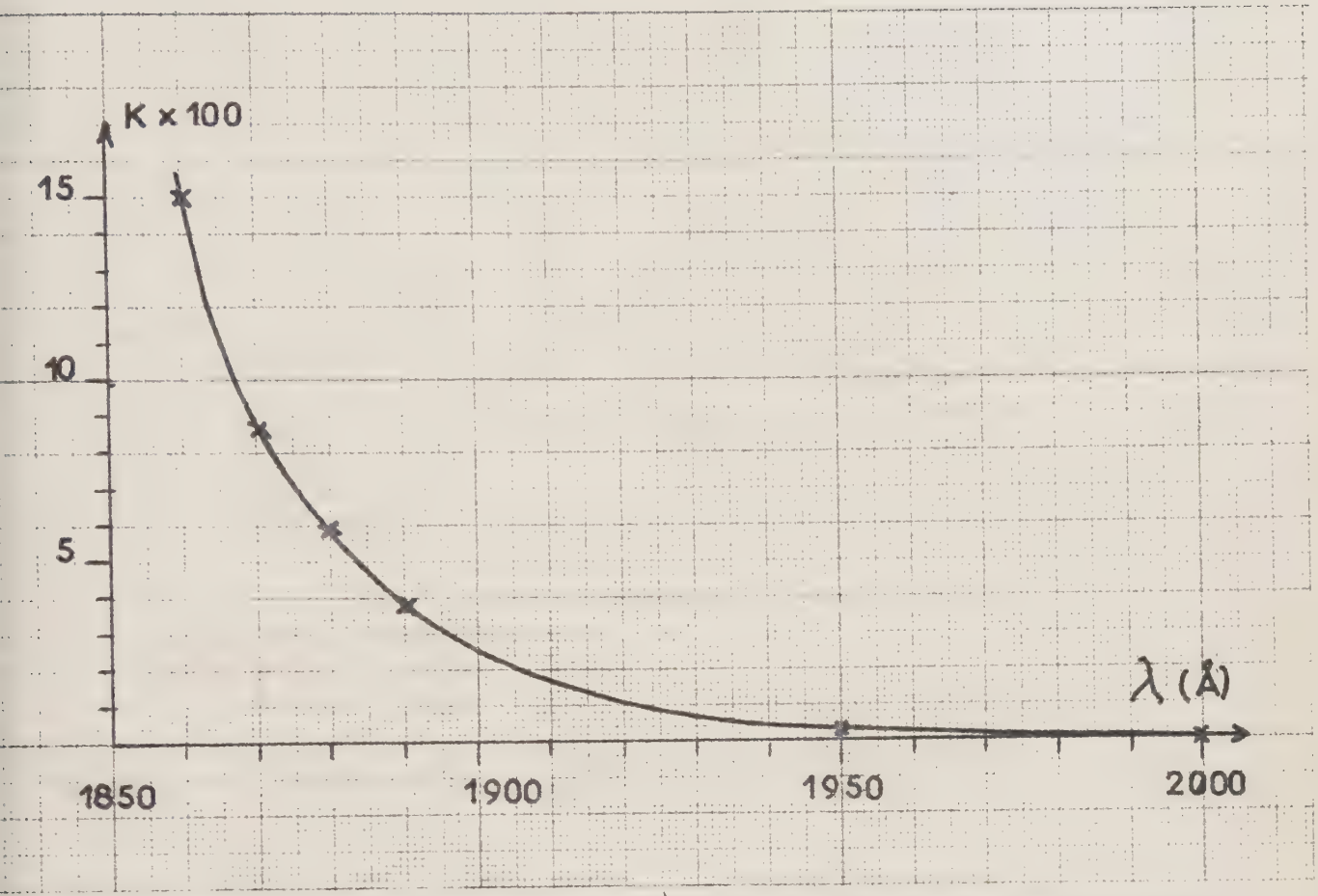


Fig 6 : Courbe K en fonction de λ d'après les valeurs obtenues par la méthode des écarts apparents à la loi de Beer.

---

2. ABSORPTION ULTRAVIOLETTE D'HYDROCARBURES ACETYLENIQUES (39).

L'étude a été faite sur les alcynes à chaîne droite préparés dans la première partie de ce travail. L'ensemble des résultats obtenus est consigné dans le tableau VII. On obtient des résultats identiques avec le cyclohexane comme solvant.

Les valeurs corrigées de λ_{max} et ε_{max} sont obtenues sur la courbe en transmittance corrigée. Le spectromètre étant utilisé à la limite de ses possibilités ces résultats restent incertains en valeur absolue, mais les résultats relatifs conservent leur signification.

On notera que les caractéristiques d'absorption de la bande de plus grande longueur d'onde sont constantes pour les alcynes-1 considérés à la précision des déterminations expérimentales. Le coefficient molaire d'extinction est relativement faible, beaucoup plus faible que pour la bande de plus grande longueur d'onde des alcènes-1 correspondants ; de plus la valeur de λ_{max}

TABLEAU VII

Absorption électronique de plus grande longueur d'onde des alcynes à chaîne droite

Solvant : heptane ; concentration : 0,01 mole/l

Alcyne	Valeurs expérimentales λ_{max} (Å)	Valeurs expérimentales ε_{max} ($mole^{-1}.l.\ cm^{-1}$)	Valeurs corrigées λ_{max} (Å)	Valeurs corrigées ε_{max} ($mole^{-1}.l.cm^{-1}$)
			environ	de l'ordre de
pentyne-1	1895	320		
hexyne-1	1895	325		
heptyne-1	1895	320	1865	450
octyne-1	1895	320		
nonyne-1	1895	325		
pentyne-2	1915	790		
hexyne-2	1915	800		
heptyne-2	1915	795	1905	850
octyne-2	1915	800		
nonyne-2	1915	790		
hexyne-3	1920	970		
heptyne-3	1920	960		
octyne-3	1920	965	1910	1000
nonyne-3	1920	970		
décyne-3	1920	960		
octyne-4	1915	910		
nonyne-4	1915	890		
décyne-4	1915	900	1905	940
undécyne-4	1915	890		
décyne-5	1915	900		
dodécyne-6	1915	890	1905	940

reste plus petite (41). Ces résultats doivent être rattachés au fait que dans une triple liaison C≡C les électrons π sont moins délocalisés que dans une double liaison C=C.

La substitution de l'hydrogène acétylénique vrai par un radical alcoyle R entraîne :
- un effet inductif + I faible,
- un effet mésomère - M introduit par la conjugaison entre la triple liaison (orbitales π_y et π_z) et les groupements CH_2 (orbitale de groupe pseudo π_z) et CH_3 (orbitales de groupe pseudo π_y et π_z).

Expérimentalement on constate que :
- pour R = CH_3 : λ_{max} augmente de 40 Å environ et ε_{max} passe de 450 à 850 (facteur 2 environ) ;
- pour R = C_2H_5 on a un effet supplémentaire : λ_{max} augmente encore de 5 Å environ et ε_{max} passe de 850 à 1000;
- à partir de R = C_2H_5 l'effet batho-hyperchrome est pratiquement constant.

Ainsi la substitution alcoyle sur l'hydrogène acétylénique vrai semble avoir un effet bathochrome moins marqué que la même substitution sur l'un des hydrogènes-1 des alcènes-1 correspondants (40-43).

3. ABSORPTION ULTRAVIOLETTE DES HALOGENO-1 ALCYNES-1 (44)

La substitution de l'hydrogène acétylénique vrai par un halogène X entraîne :
- un effet inductif - I important,
- un effet mésomère + M dû à la conjugaison entre le doublet libre p_y de l'halogène (3 p_y, 4 p_y ou 5 p_y suivant que X = Cl, Br ou I) et le doublet 2 π_y de la triple liaison C≡C et à la conjugaison entre le doublet p_z de l'halogène (3 p_z, 4 p_z ou 5 p_z) et le doublet 2 π_z de C≡C.

Ces deux effets sont de signe contraire ; leur importance va en croissant dans l'ordre I, Br, Cl.

TABLEAU VIII

Absorption ultraviolette des halogéno-1 alcynes-1 à chaîne droite

Solvant : heptane ; concentration : 0,01 mole/l.

Halogéno-1 Alcynes-1	c $(mole.\ell^{-1})x10^3$	λ_{max} (Å)	ε_{max} $(mole^{-1}.\ell.cm^{-1})$
Iodopentyne	12,5 2,51	1925 2000* 2115* 2560	3040 340
Iodohexyne	12,2 et 2,03	1925 2005* 2155* 2555	3050 335
Iodoheptyne	12,5 et 1,90	1920 2000* 2120* 2555	3000 335
Iodooctyne	12,5 et 2,10	1920 2000* 2120* 2560	3000 340
Bromoheptyne	12,5	1890 2195 2450*	750 530
Bromooctyne	12,5	1890 2195 2450*	750 525
Chloroheptyne	12,1	1940** 2300* 2500*	950
Chlorooctyne	12,0	1940** 2300* 2500*	950

* épaulement ** bande très large

L'absorption ultraviolette des halogéno-1 alcynes-1 a été étudiée en solution dans l'heptane et dans le cyclohexane. Les solutions ont été préparées sitôt après distillation de ces corps et les spectres enregistrés immédiatement.

La figure 7 donne les courbes de transmittance pour les halogéno-1 octynes-1 (courbes corrigées pour l'énergie parasite). Les dérivés halogéno-1 des autres alcynes-1 donnent des spectres très voisins pour les mêmes concentrations molaires.

L'ensemble des résultats obtenus est consigné dans le tableau VIII ; ces résultats sont corrigés pour l'énergie parasite et les réserves faites ci-dessus pour la zone 1860-1900 A restent valables naturellement.

Si l'on considère, pour les substitutions de l'halogène, l'ordre I, Br, Cl, c'est-à-dire l'ordre des électronégativités croissantes, on observe :

- pour les dérivés iodés, une bande vers 1925 Å relativement intense (ε_{max} = 3000) et une large bande d'absorption faible à 2555 Å (ε_{max} =340)
- pour X = Br, ces deux bandes s'éloignent du visible, la première faiblement tout en devenant moins intense (λ_{max} = 1890 Å ; ε_{max} = 750), la seconde notablement tout en devenant plus intense (λ_{max} = 2195 Å ; ε_{max} = 525) ;
- pour X = Cl, l'évolution des deux bandes s'est poursuivie de façon analogue, et elles sont devenues trop proches l'une de l'autre pour pouvoir être séparées par l'instrument dans cette région spectrale. On obtient une bande très large, dont le centre est vers 1940 Å, avec ε_{max} = 950.

La bande, vers 1900 Å, des halogéno-1 alcynes-1 correspond certainement à la bande obtenue dans cette même région pour les alcynes-1 et -2. La nouvelle bande doit correspondre à une transition $n \longrightarrow \pi^*$, ou $n \longrightarrow \sigma^*$.

Les résultats obtenus sont à rapprocher des résultats suivants :

1° En ce qui concerne la bande vers 1900 Å :

- effets bathochromes croissants dans l'ordre Cl, Br pour la bande K (transition $\pi \longrightarrow \pi^*$) des systèmes éthyléniques suivants (45), (46) :

$$X-C=C-C=C, \qquad X-C=C-C\overset{O}{\underset{O}{\diagup\!\!\diagdown}}, \qquad X-C=C-C=O ;$$

- effets bathohyperchromes croissants dans l'ordre F, Cl, Br, I pour la bande E des monohalogénobenzènes (46).

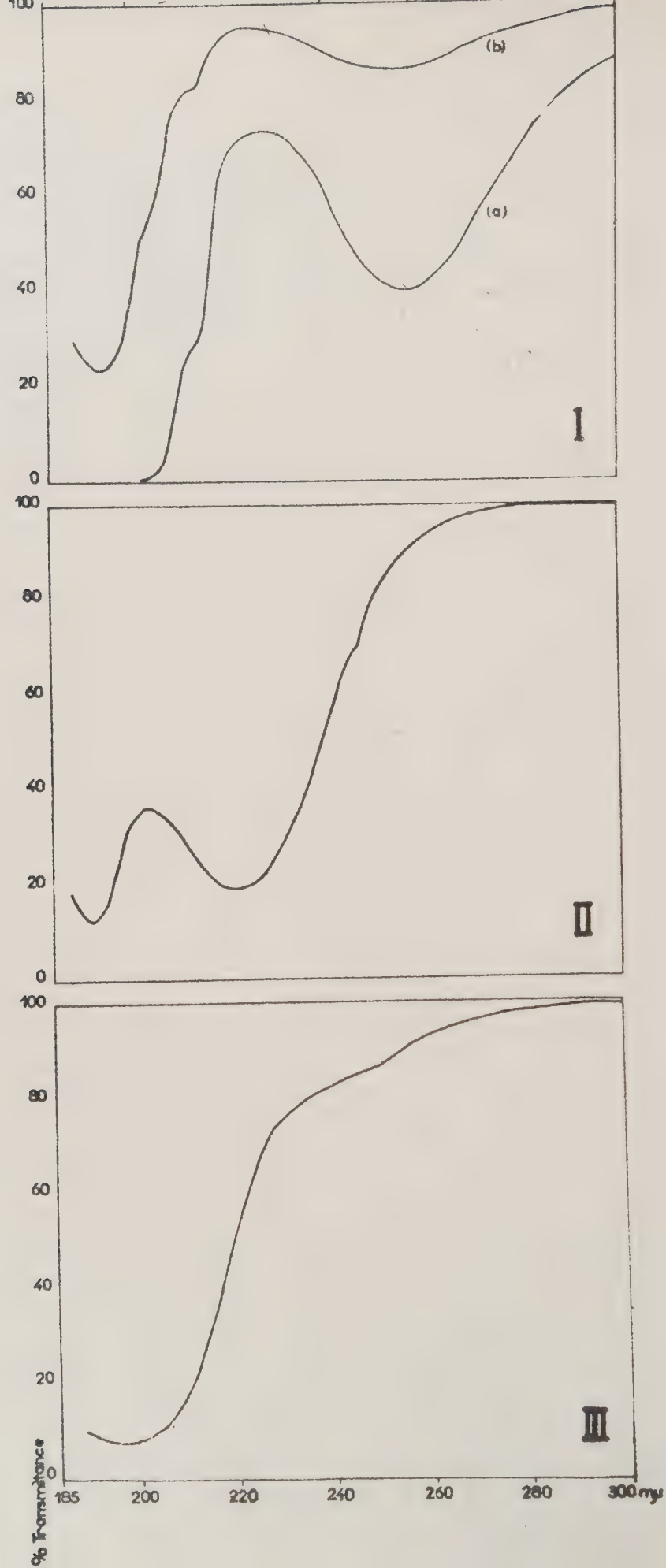

100
80
60
40
20
0
(b)
(a)
I
100
80
60
40
20
0
II
100
80
60
40
20
0
III
% Transmittance
185
200
220
240
260
280
300 mμ

Fig 7

Fig 7 : Absorption ultraviolette des halogéno-1 octynes-1 (courbes en transmittance corrigées pour l'énergie parasite) ;

solvant : heptane ; épaisseur utile : 1,01 mm.

(I) Iodooctyne { a) c = 12,5. 10^{-3} mole/ℓ,
{ b) c = 2,10. 10^{-3} "

(II) Bromooctyne : c = 12,5. " "

(III) Chlorooctyne: c = 12,01. " "

2° En ce qui concerne la nouvelle bande :

- effets bathohypochromes croissants dans l'ordre F, Cl, Br, pour l'absorption B des monohalogénobenzènes (45), (47), (48) ; mais ces effets sont plus marqués pour les halogéno-1 alcynes-1.

4. ABSORPTION ULTRAVIOLETTE DE QUELQUES ARYL ALCYNES ET PRODUITS APPARENTÉS.

A priori il était intéressant d'examiner d'un point de vue comparatif l'absorption ultraviolette du benzène, de l'éthylbenzène, du styrène, du phénylacétylène et du phényl-1 propyne-1.

L'absorption du benzène à l'état vapeur a donné lieu à de nombreux travaux expérimentaux et théoriques ; la solution dans l'heptane a été étudiée par Platt et coll. (49). L'absorption de l'éthylbenzène (50), du styrène (51), du phénylacétylène (52) a fait l'objet d'études partielles.

En laissant de côté l'ultraviolet lointain le benzène présente trois zones principales d'absorption :

1) une zone de faible absorption dans la région 2300-2700 Å. D'après les études théoriques de Sponer et coll. (37) et de Craig (55) les bandes observées dans cette région seraient dues à des transitions $A_{1g} - B_{2u}$ théoriquement interdites mais rendues possibles par intervention d'une vibration E_g. Ces bandes sont couramment appelées bandes B ou benzénoïdes.

2) une zone de moyenne absorption dans la région 1950-2080 Å (53). Considérées d'abord comme dues à des transitions $A_{1g} - B_{1u}$, on admet aujourd'hui que les bandes présentes dans cette région correspondent à des transitions $A_{1g} - E_{2g}$ (54,55). Elles sont couramment appelées bandes E, elles ont le caractère de bandes K de diènes conjugués.

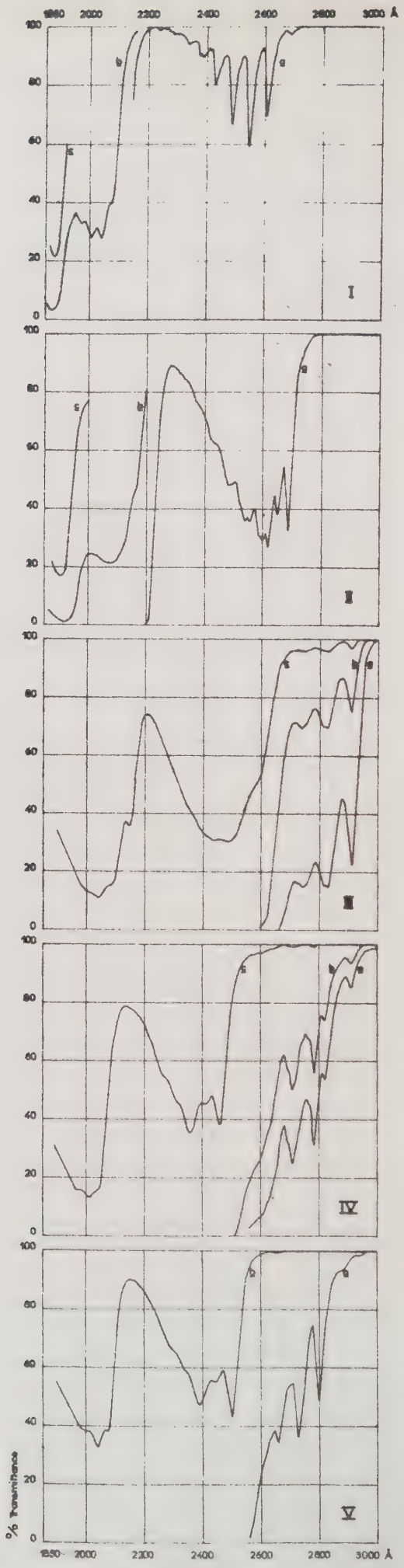

1800 2000 2200 2400 2600 2800 3000 Å
100
80
60
40
20
0
I
II
III
IV
V
% Transmittance
1800 2000 2200 2400 2600 2800 3000 Å

Fig.8 : Absorption ultraviolette (courbes en transmittance corrigées) de quelques composés benzéniques en solution dans l'heptane.

C : concentration molaire en mole.ℓ^{-1} ($x10^3$)

d : épaisseur utile en mm.

I BENZENE

a)	C = 8,77	d = 1,01
b)	C = 0,848	d = 1,01
c)	C = 0,120	d = 1,01

II ETHYLBENZENE

a)	C = 5,40	d = 5,0
b)	C = 1,11	d = 1,01
c)	C = 0,83	d = 1,01

III STYRENE

a)	C = 3,21	d = 5,0
b)	C = 3,21	d = 1,01
c)	C = 0,524	d = 1,01

IV PHENYLACETYLENE

a)	C = 2,28	d = 10,0
b)	C = 2,27	d = 5,0
c)	C = 0,381	d = 1,01

V PHENYL-1 PROPYNE-1

a)	C = 1,10	d = 10,0
b)	C = 0,263	d = 1,01

3) une zone de forte absorption vers 1800 Å (56). Les bandes observées dans cette région sont en général considérées comme dues à des transitions $A_{1g} - E_{1u}$. Elles seront appelées "bandes E_1" dans la suite.

Les solutions de benzène dans l'heptane présentent également de façon nette ces trois zones d'absorption, les valeurs maximales du coefficient molaire d'extinction étant de l'ordre de 170, 6.900 et 46.000, respectivement dans ces trois zones (49).

L'absorption ultraviolette des cinq corps mentionnés ci-dessus a été étudiée en solution dans l'heptane. Les spectres sont reproduits figure 8, les corps étant pris dans l'ordre indiqué ci-dessus. On retrouve dans tous ces spectres les trois zones d'absorption du benzène, plus ou moins fortement déplacées vers les plus grandes longueurs d'onde par effet de conjugaison entre le noyau benzénique et la chaîne latérale.

Pour le benzène et l'éthylbenzène seule l'extrémité côté grandes longueurs d'onde de la zone des "bandes E_1" est accessible avec notre spectromètre. A partir du styrène l'aspect des bandes B est fortement perturbé par chevauchement de l'absorption du type E.

Passant du benzène à l'éthylbenzène le déplacement est faible par suite de la faible conjugaison due au radical éthyle. On peut remarquer que l'aspect de l'absorption B est notablement modifié ; ce résultat est général avec les alcoylbenzènes.

Passant au styrène, on a un fort déplacement dû à la forte conjugaison entre le doublet π_z de la liaison éthylénique et le sextet d'électrons π du cycle benzénique (ce cycle est supposé dans le plan xy).

Pour le phénylacétylène le déplacement est moins important que pour le styrène. Ce résultat remarquable doit être interprêté ainsi : d'une part, seul le doublet π_z de la triple liaison est conjugué avec le sextet π du cycle benzénique, d'autre part, la délocalisation électronique est plus faible dans une triple liaison C≡C que dans une double liaison C=C. Il en résulte que la conjugaison est plus faible dans le phénylacétylène que dans le styrène. Les diagrammes moléculaires, calculés par la méthode des orbitales moléculaires, expriment bien cette différence de structure électronique (57).

Passant du phénylacétylène au phényl-1 propyne-1 la conjugaison est augmentée par intervention des deux orbitales de groupe pseudo π du groupe méthyle, mais la conjugaison reste encore moindre que dans le styrène. On remarquera que les spectres du phénylacétylène et du phényl-1 propyne-1 sont très semblables.

TABLEAU IX

Evolution de l'absorption ultraviolette (bandes E_1 et bandes E) en passant du benzène au phényl-1 propyne-1

(λ en Å et ε en $mole^{-1}.l.cm^{-1}$)

BANDES E_1

	λ	ε	λ	ε	λ	ε	λ	ε	λ	ε
Benzène	1805 (a)		1835 (a)	46.000 (a)	1865	18.000				
Ethylbenzène					1910	20.000				
Styrène	2000 *		2035	18.500	2077	15.600	2142	8650		
Phénylacétylène	1957		2005	23.300	2030 *					
Phényl-1 propyne-1	1985	16.000	2027	18.525	2061	16.000				

BANDES E

Benzène			1972	5.700	2007	6.500	2042	6600	2073*	4750
Ethylbenzène			2058	6.200	2079	6.200	2126*		2159*	
Styrène			2352 *		2431	9.800	2478	10000	2575*	
Phénylacétylène	2258 *		2311 *		2350	12.000	2401	9100	2452	11200
Phényl-1 propyne-1	2295 *		2330 *		2378	12.300	2437	10000	2492	13550

(a) d'après réf 49.
* Epaulement

TABLEAU X

Evolution de quelques caractéristiques de l'absorption B en passant du benzène au phényl-1 propyne-1 (λ en Å)

Benzène	2338	2377 2387	2428	2485	2544 (260)	2605	2686
Ethylbenzène	2370*	2431*	2481 2492	2537 2553	2598 2616 (220)	2649	2683
Styrène				2736	2811 2825 (510)	2905	
Phénylacétylène				2704	2778 (230)	2813	2905
Phényl-1 propyne-1			2650	2720	2789 (290)	2864*	2923*

* Epaulement

La valeur de $\mathcal{E}_{max}$ est donnée entre parenthèses pour la raie 2544 Å du benzène et les raies correspondantes dans les autres composés étudiés.

Le tableau IX donne l'évolution de l'absorption ultraviolette (bandes E_1 et bandes E) pour les cinq composés étudiés et le tableau X donne pour les mêmes corps l'évolution des principales caractéristiques de l'abosrption B et plus spécialement de la bande qui dans le benzène est la plus importante (λ = 2544 Å).

II. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRAROUGE ET SPECTROSCOPIE D'EMISSION RAMAN

L'acétylène figure parmi les composés qui ont été les plus étudiés en spectroscopie d'absorption infrarouge et en spectroscopie d'émission secondaire Raman. Les homologues immédiats - méthylacétylène (propyne) et diméthylacétylène (butyne-2) - ont fait l'objet de plusieurs études. On trouvera une bibliographie détaillée dans la mise au point de Sheppard et Simpson (58) et dans l'important article de Lecomte (59).

Au contraire, les autres carbures acétyléniques mono - ou disubstitués ont été beaucoup moins étudiés, surtout en spectroscopie infrarouge. Dans ce dernier cas les travaux publiés ont été faits en général avec des appareils peu dispersifs (60).*

1. APPAREILS

Toutes les mesures sont faites à la température de 22,5.

Dans la zone 375 à 3650 cm^{-1} on a utilisé un spectromètre à double faisceau Unicam modèle SP 100. De 3650 à 2150 cm^{-1} l'appareil est utilisé avec un prisme en chlorure de sodium et un réseau comportant 3000 lignes par pouce ; de 2150 à 650 cm^{-1} on utilise le même prisme avec un réseau à 1500 lignes par pouce ; de 650 à 375 cm^{-1} l'appareil est équipé d'un prisme en bromure de potassium.

*Signalons un article récent paru durant la rédaction de ce texte et qui traite des caractéristiques du groupement —C≡C—H en absorption infrarouge (105).

Toute la partie optique du spectromètre se trouve dans un caisson où est maintenu un vide partiel sec (pression $< 10^{-3}$ mm de mercure) Toutes les fenêtres optiques (caisson et cuves de mesure) sont en bromure de potassium.

L'étalonnage a été réalisé au moyen de raies d'absorption de la vapeur d'eau, de l'ammoniac, du méthane, du gaz carbonique et de l'alcool méthylique à l'état vapeur en utilisant les données de B. Crawford et coll (61), de Jones (62) et de Plyler et coll. (63) On a également utilisé un film en polystyrène. Pour les bandes fines la précision des déterminations absolues de nombres d'ondes ν max est meilleure que $\pm$ 1,5 cm^{-1} ; pour des bandes larges la précision peut être moins bonne par suite de la difficulté de pointage du maximum d'absorption de la raie. Les déplacements de nombres d'onde $\delta\nu$ sont mesurés à mieux que $\pm$ 0,25 cm^{-1}.

En spectroscopie d'émission secondaire Raman on a utilisé un spectromètre à deux prismes en verre Hilger type E.612 utilisant comme détecteur un tube photomultiplicateur E.I.M. Electronics type 6094 B, lequel est relié à un enregistreur Cambridge. La raie excitatrice utilisée est la raie 4358 Å de l'arc au mercure. Les liquides étudiés en spectroscopie Raman ont été distillés, juste avant la prise du spectre, avec une microcolonne Podbielniak, le distillat étant recueilli directement dans le tube échantillon.

L'étalonnage a été effectué en utilisant les raies du tétrachlorure de carbone avec les valeurs données par Langseth (64), les raies du benzène avec les valeurs données par Ingold et coll. (65) et les raies du cyclohexane avec les valeurs données par M. Fenske et coll (66). La précision dans la mesure absolue des différences Raman $\Delta\nu$ est de l'ordre de $\pm$ 2,5 cm^{-1}. Les déplacements de différences Raman sont mesurés à mieux que $\pm$ 0,5 cm^{-1}.

Dans la région 3650 - 12500 cm^{-1} on a utilisé un spectromètre Beckman modèle DK 1 ; optique en quartz ; source : lampe à filament de tungstène ; détecteur : cellule au sulfure de plomb. Toute la partie optique de l'appareil est utilisée en atmosphère d'azote sec.

L'étalonnage a été réalisé au moyen des raies d'émission de l'arc au mercure et des raies d'absorption de la vapeur d'eau et du gaz carbonique en utilisant les données de E. Plyler et coll. (67). La précision dans la détermination des valeurs absolues des nombres d'ondes ν_{max} est de l'ordre de $\pm$ 5 cm^{-1} ; l'erreur dans la mesure des déplacements de nombre d'onde est estimée à $\pm$ 1,5 cm^{-1}

TABLEAU XI

Nombres d'ondes (cm^{-1}) des vibrations de valence CC—H et CC—D dans les alcynes-1 et les deutéro-1 alcynes-1 à chaîne droite.

A) ABSORPTION INFRAROUGE A L'ETAT GAZEUX

Alcynes-1 et deutéro-1 alcynes-1	acétylène	propyne	butyne	pentyne	hexyne	heptyne	octyne	nonyne
ν(CC—H)	3373,7 (a)	3334 (b)	3333	3331,5	3330	3328,5	3328	3327,5
	–	–	3324	3324	3324	3324*		
	–	–	3315	3317	3319	3320	3321	3321,5
ν(CC—D)	2701,8 (c)	2616,8 (d)	–	2612	2610	2609	2608,5	2608
	–	2613,5 (d)	–	2606	2605	2604*		
	–	2609 (d)	–	2599	2600	2601	2602	2603
$\frac{\nu(CC—H)}{\nu(CC—D)}$	1,249	1,274		1,275	1,276	1,276	1,276	1,276
	–	–		1,275	1,276	1,276		
	–	–		1,276	1,276	1,276	1,276	2,276

*Epaulement

a) Il s'agit de la vibration symétrique, d'après ref.74 et 75 (résultat obtenu par spectroscopie Raman) ; on a la valeur 3282,5 pour la vibration antisymétrique d'après ref.76.

b) d'après ref.72 ; les transitions "chaudes" n'ont pas été repérées.

c) Il s'agit de la vibration symétrique dans le composé C_2D_2, d'après ref.77 (résultat obtenu par spectroscopie Raman) ; on a la valeur 2439,1 pour la vibration antisymétrique. Dans le composé C_2HD on a 3334,8 pour ν(C—H) ref.74 et 2583,6 avec deux transitions "chaudes" à 2580,3 et 2568,3 pour ν(C—D) d'après ref.78.

d) d'après ref.73.

B) ABSORPTION INFRAROUGE POUR LES SOLUTIONS ETENDUES DANS CCl_4

ν (CC—H)	(a) . . .	. . . . .	3310	3309	3308	3307	3307	3306
ν (CC—D)	. . . . .	. . . . .	–	2595	2594	2593	2593	2592
$\frac{\nu (CC—H)}{\nu (CC—D)}$	. . . . .	. . . . .	–	1,275	1,275	1,275	1,275	1,275

(a) On a 3260 pour la vibration antisymétrique (84).

C) ABSORPTION INFRAROUGE DES LIQUIDES PURS (FILM)

ν (CC—H)	.....	. . . . .	. . . .	3311	3309	3308,5(a)	3308(b)	3307,5
ν (CC—D)	. . . . .	. . . . .	. . . .	2596,5	2595	2595	2594	2593,5
$\frac{\nu (CC—H)}{\nu (CC—D)}$	. . . . .	. . . . .	. . . .	1,275	1,275	1,275	1,275	1,275

(a) M.L Josien donne 3306 cm^{-1} (82).

(b) Brand et coll. indiquent 3316 cm^{-1} pour la position du maximum de la bande non décomposée graphiquement (83).

D) EMISSION RAMAN DES LIQUIDES PURS

$\Delta\nu$(CC—H)	3341 (a)	3305 (b)	3309	3308	3307	3307	3307	3307

(a) pour la vibration symétrique, d'après ref. 79.

(b) d'après ref.80 ; B. Crawford donne 3300, ref. 81

2. NOMBRE D'ONDES DES VIBRATIONS DE VALENCE CC—H et CC—D

21. Alcynes-1 et deutéro-1 alcynes-1 à chaîne droite (68).

Le tableau XI, partie A, donne les positions des maximums d'absorption infrarouge à l'état gazeux. Les mesures ont été faites sur la vapeur saturante à la température de 22,5°C ; épaisseur de la cuve : 10 cm. On observe pour ν(CC—H) et ν(CC—D) un maximum accompagné de deux autres maximums à des nombres d'onde légèrement inférieurs et correspondant sans doute à des transitions "chaudes". A partir de l'heptyne ces deux maximums ne sont pas résolus par le spectromètre.

Le même tableau donne, parties B et C, la position des maximums d'absorption infrarouge pour les solutions étendues dans le tétrachlorure de carbone (concentrations de l'ordre de 0,25 mole/litre) et pour les liquides purs pris sous forme de film.

En solution étendue dans un solvant inerte (tétrachlorure de carbone, hexane, cyclohexane, etc) l'absorption correspondant à ν(CC—H) ou ν(CC—D) se présente sous forme d'une bande fine et intense facile à pointer : ε_{max} de l'ordre de 200 pour la vibration ν(CC—H), de l'ordre de 185 pour la vibration ν(CC—D).

A l'état liquide pur on a des bandes larges et fortement dissymétriques côté des fréquences décroissantes par suite de l'autoassociation (cf. plus loin). La décomposition graphique de la bande $\varepsilon(\nu)$ a été faite et les valeurs portées dans le tableau correspondent à la vibration de valence CC—H (et CC—D) "libre".

Enfin le tableau XI, partie D, donne les valeurs des différences Raman des maximums d'émission des alcynes-1. On est en présence de raies peu intenses dont le pointage est difficile. Cleveland, Murray et Taufen (69) signalent une raie vers 3304 cm^{-1} dans le spectre Raman de butyne-1, pentyne-1 et hexyne-1. Dans le cas des deutéro-1 alcynes-1 la raie correspondant à ν(CC—D), soit $\Delta\nu$ de l'ordre de 2595 cm^{-1}, est difficilement repérable : elle est très faible et masquée par la raie 4916 Å (ce qui correspond à $\Delta\nu$ = 2604 cm^{-1}) de la source Raman.

On a complété le tableau XI, lorsque possible, par les données de la littérature concernant l'acétylène et le méthylacétylène.

De l'examen de ce tableau il ressort que le rapport $\frac{\nu(CC—H)}{\nu(CC—D)}$ conserve dans la série des alcynes-1 à chaîne droite

une valeur remarquablement constante, de l'ordre de 1,275. Cette valeur démontre l'existence d'un couplage entre les vibrations de valence $\nu(CC—H)$ et $\nu(C\equiv C)$ et ce couplage explique les observations suivantes :

a) la valeur, anormalement élevée pour une vibration de valence C—H, trouvée pour la fréquence de la vibration $\nu(CC—H)$;

b) l'abaissement important de la valeur de cette fréquence lorsque l'on passe de l'acétylène (vibration symétrique) au méthylacétylène, et aux alcynes-1 plus généralement, alors que l'on devrait s'attendre seulement, d'après la formule de Hooke, à une légère diminution de fréquence en supposant que la constante de force n'ait pas changé de valeur. D'après les calculs de Crawford et Brinkley (70-71) la constante de force de la vibration de valence C—H est la même dans H—C≡C—H et dans CH_3—C≡C—H et on peut admettre qu'elle reste constante dans toute la série.

Dans l'acétylène la vibration $\nu(C\equiv C)$ est fortement couplée à la vibration de valence symétrique des C—H, vibration de même symétrie ; on a en effet pour le rapport $\frac{\nu(C—H)}{\nu(C—D)}$ des vibrations symétriques des C—H et des C—D dans l'acétylène et le deutéroacétylène C_2D_2 la valeur

$$\frac{3373,7}{2701,8} = 1,249$$

traduisant un très fort couplage avec la vibration $\nu(C\equiv C)$. Au contraire, pour les vibrations de valence antisymétriques des C—H et des C—D dans les mêmes corps, vibrations non couplées avec la vibration $\nu(C\equiv C)$, on a :

$$\frac{\nu(C—H)}{\nu(C—D)} = \frac{3282,5}{2439,1} = 1,346$$

Dans les alcynes-1 il reste seulement le couplage entre la vibration $\nu(CC—H)$ unique et la vibration $\nu(C\equiv C)$ et la légère décroissance de $\nu(CC—H)$ lorsqu'on se déplace dans la série est bien conforme à la loi de Hooke.

22. Autres alcynes-1

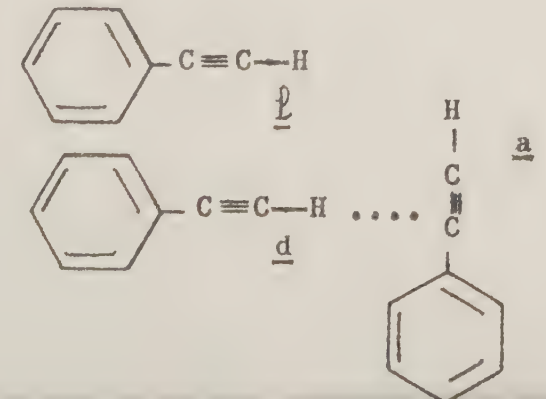
Le seul alcyne-1 ramifié que nous ayons étudié est le diméthyl-3,3 butyne-1. Les résultats obtenus sont comparables à ceux donnés par le pentyne-1.

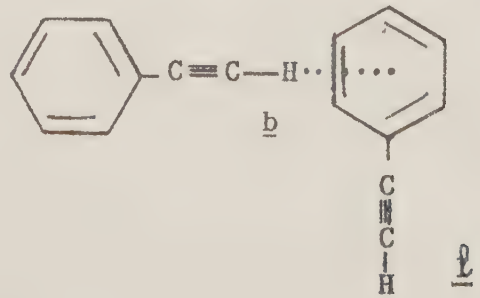
TABLEAU XII

Nombres d'ondes (en cm^{-1}) pour la vibration ν(CC—H) dans le cas du phénylacétylène à la température de 22°C

Etat gazeux	Etat liquide (film)	hexane ou cyclohexane	CCl_4	C_6H_6	Emission Raman	Nature du vibrateur
3338	3304	3321	3309,5	3303		ℓ
	3289	3307 3304	3298,5	3288	3288	a et b
	3283 *	3288,5	3285	3284 *		d

* Epaulement





Le seul aryl-alcyne-1 étudié est le phénylacétylène ; son cas est particulièrement intéressant.

Les résultats obtenus concernant la vibration ν (CC—H) sont rassemblés dans le tableau XII.

Même en solution étendue dans un solvant tel que l'hexane ou le cyclohexane on obtient une bande d'absorption complexe qui, décomposée graphiquement donne :

- une bande fine et intense à 3321 cm^{-1} attribuée au vibrateur libre (structure *l*),
- une bande large correspondant à deux bandes larges très voisines (3307 et 3304 cm^{-1}) qui se chevauchent largement et que nous attribuons au vibrateur perturbé a et au vibrateur ponté b,
- enfin une bande à 3288 cm^{-1} que nous attribuons au vibrateur ponté d.

En solution dans le tétrachlorure de carbone l'absorption totale garde le même aspect d'ensemble mais est déplacée vers les faibles fréquences. L'étude de l'absorption de la solution dans le benzène , dans l'octyne-2 et du liquide pur confirme les attributions ci-dessus (86).

Par rapport au cas de la solution dans l'hexane ou le cyclohexane on note un "effet de solvant" particulièrement important, même avec le tétrachlorure de carbone. Si l'on compare les résultats du tableau XII à ceux obtenus avec les alcynes-1 à chaîne droite (cf plus loin) on peut en conclure que cet important effet de solvant est lié à la présence du noyau benzénique dans le phénylacétylène. Le rapprochement des résultats obtenus pour le liquide pur et pour la solution dans le benzène est particulièrement significatif à cet égard.

A l'état gazeux on note une bande à 3338 cm^{-1}, attribuable à la vibration ν (CC—H), accompagnée de deux autres bandes à 3327,5 et 3315 cm^{-1}. Ces deux dernières bandes ne sont pas dues à l'autoassociation ; elles correspondent sans doute à des transitions "chaudes".

En spectroscopie Raman (liquide pur) on note seulement une bande faible à 3288 cm^{-1}.

3. NOMBRE D'ONDES DE LA VIBRATION DE VALENCE C≡C

31. Alcynes-1 et deutéro-1 alcynes-1 à chaîne droite (68).

Le tableau XIII donne, partie A, les positions des maximums d'absorption infrarouge à l'état gazeux. Les mesures

TABLEAU XIII

Nombres d'ondes (cm^{-1}) des vibrations de valence C≡C dans les alcynes-1 et les deutéro-1 alcynes-1 à chaîne droite.

A) ABSORPTION INFRAROUGE A L'ETAT GAZEUX

Alcynes-1 et deutéro-1 alcynes-1	Acétylène	propyne	butyne	pentyne	hexyne	heptyne	octyne	nonyne
$\nu(C\equiv C)_H$	1973,8 (a)	2142,2(c)	2125	2123	2123	2122	2122	2122
$\nu(C\equiv C)_D$	1764,9 (b)	2012 (d)	-	1994	1994	1993	1993	1993
$\frac{\nu(C\equiv C)_H}{\nu(C\equiv C)_D}$	1,12	1,065	-	1,065	1,065	1,065	1,065	1,065

a) La vibration est inactive en infrarouge ; valeur obtenue par spectroscopie Raman d'après ref. 74 et 75.

b) Dans le composé C_2D_2 d'après ref. 77 (valeur obtenue par spectroscopie Raman). Pour le composé C_2HD on a 1852,8 cm^{-1} d'après ref. 74 et 78, ce qui donne pour le rapport la valeur 1,065

c) D'après ref. 72. on a de plus des transitions "chaudes" à 2135 et 2128 cm^{-1} Par spectroscopie Raman on trouve les mêmes valeurs, ref. 85.

d) L'article de Thompson (73) indique 2960,3 ; il y a là manifestement une erreur typographique ; le spectre reproduit page 213 de cet article comporte une raie vers 2012 cm^{-1} que nous pensons devoir être attribuée à $\nu(C\equiv C)$.

B) ABSORPTION INFRAROUGE DES SOLUTIONS DANS CCl_4

$\nu(C\equiv C)_H$	. . . . .	. . . . .	2116	2115	2115	2114	2114	2113
$\nu(C\equiv C)_D$	. . . . .	. . . . .	-	1988	1987	1986	1985	1985
$\frac{\nu(C\equiv C)_H}{\nu(C\equiv C)_D}$	. . . . .	. . . . .		1,064	1,064	1,064	1,065	1,064

C) ABSORPTION INFRAROUGE DES LIQUIDES PURS (FILM)

$\nu(C\equiv C)_H$	. . . . .	. . . . .		2116	2116	2115	2115	2114
$\nu(C\equiv C)_D$	. . . . .	. . . . .		1989	1988	1986	1985	1985
$\frac{\nu(C\equiv C)_H}{\nu(C\equiv C)_D}$	. . . . .	. . . . .		1,064	1,064	1,065	1,065	1,065

D) EMISSION RAMAN DES LIQUIDES PURS

$\nu(C\equiv C)_H$	1965 (a)	2123,5(b)	2120(c)	2119(c)	2118(c)	2118	2117	2117
$\nu(C\equiv C)_D$	-			1990	1989	1989	1988	1988
$\frac{\nu(C\equiv C)_H}{\nu(C\equiv C)_D}$	-			1,065	1,065	1,065	1,065	1,065

a) D'après ref.79

b) D'après ref. 80 et 81

c) En accord avec résultats ref. 69

ont été faites sur la vapeur saturante à la température de 22°5 ; épaisseur utile de la cuve : 10 cm. On a des bandes larges et symétriques, peu intenses pour les alcynes-1, très faibles pour les deutéro-1 alcynes-1. Etant donnés cette faible absorption et le pouvoir de résolution moins élevé du spectromètre dans cette région il n'y a pas été possible de mettre en évidence les transitions "chaudes". Pour le méthylacétylène elles se placent à 2135 et 2128 cm^{-1} d'après Thompson (72) qui n'a pas réussi à les mettre en évidence pour le deutéro-1 méthyl-2 acétylène (73) en raison de la trop faible absorption de ce composé.

Le même tableau donne, parties B et C, la position des maximums d'absorption infrarouge pour les solutions étendues dans le tétrachlorure de carbone et pour les liquides purs pris sous forme de film. En solution dans un solvant "inerte" (C de l'ordre de 0,35 mole/litre) l'absorption infrafouge correspondant à $\nu(C\equiv C)_H$ se présente sous la forme d'une bande peu intense (ε_{max} de l'ordre de 15) légèrement dissymétrique côté des nombres d'ondes décroissants et dont le maximum se situe vers 2115 cm^{-1} (voir tableau). Il en est de même à l'état liquide pur. La dissymétrie est certainement due à l'autoassociation (cf plus loin). Cette bande principale est accompagnée d'une bande très faible, vers 2060 cm^{-1}, que l'on peut penser être due à la vibration $\nu(C\equiv C)_H$ dans l'une des deux structures isotopiques $^{13}C\equiv C$.

En ce qui concerne $\nu(C\equiv C)_D$ la situation est plus complexe : l'absorption infrarouge des solutions dans un solvant inerte ou des liquides purs est très faible (ε_{max} de l'ordre de 1,5) et on obtient deux bandes qui empiètent l'une sur l'autre, la première vers 1985 cm^{-1} légèrement dissymétrique côté des nombres décroissants, la seconde vers 1965 cm^{-1}. L'autoassociation doit être responsable de la dissymétrie de la bande à 1985 cm^{-1}, mais certainement pas de l'existence de la bande à 1965 cm^{-1}. Nous pensons que cette dernière est due, au moins partiellement, à la vibration $\nu(C\equiv C)_D$ dans la structure isotopique R $^{13}C\equiv CD$. On note une autre bande très faible vers 1935 cm^{-1} qui pourrait correspondre à l'autre structure isotopique et être rapprochée de la bande signalée ci-dessus à 2060 cm^{-1} environ pour $\nu(C\equiv C)_H$.

Enfin le tableau XIII partie D donne les valeurs des différences Raman correspondant aux maximums d'émission. Pour les alcynes-1 on a une raie fine et intense à 2118 cm^{-1} accompagnée d'une raie faible vers 2060 cm^{-1}. Pour les deutéro-1 alcynes-1 on a une raie fine et plus intense que pour les alcynes-1 homologues à 1988 cm^{-1}, accompagnée d'une raie très faible vers 1935 cm^{-1}. On notera que la fréquence isotopique 1965 pour $\nu(C\equiv C)_D$ n'a pas été observée en Raman sans doute parce qu' "absorbée" par la raie principale voisine et beaucoup plus intense.

La même raison doit expliquer la non-observation de la fréquence homologue pour $\nu(C\equiv C)_H$ laquelle doit se situer vers 2090 cm^{-1}.

On a complété le tableau par les données de la littérature concernant les premiers termes.

De l'examen de ce tableau il ressort que le rapport $\frac{\nu(C\equiv C)_H}{\nu(C\equiv C)_D}$ conserve, dans la série des alcynes-1 à chaîne droite, une valeur remarquablement constante. Cette valeur, légèrement supérieure à l'unité (1,065), montre que la vibration $\nu(C\equiv C)$ n'est pas une vibration isolée, ce qui confirme le résultat obtenu précédemment, à savoir l'existence d'un couplage entre $\nu(C\equiv C)$ et $\nu(CC—H)$. Remarquons que pour le couple acétylène-deutéroacétylène C_2D_2 on a

$$\frac{\nu(C\equiv C)_H}{\nu(C\equiv C)_D} = \frac{1974}{1965} = 1,12$$

résultat en accord avec celui trouvé précédemment pour le rapport $\frac{\nu(C—H)}{\nu(C—D)}$ pour les vibrations symétriques des C—H et des C—D dans le même couple de corps.

Ce couplage explique :

a) la valeur anormalement faible trouvée pour la vibration de valence C≡C dans l'acétylène ;

b) l'accroissement important de la valeur de cette fréquence lorsque l'on passe de l'acétylène au méthylacétylène, et aux alcynes-1 plus généralement, alors que l'on devrait s'attendre à une diminution en supposant que la constante de force n'ait pas changé de valeur pour la vibration de valence C≡C.

D'après les calculs théoriques (70-71) cette constante de force est la même dans $HC\equiv CH$ et dans $CH_3C\equiv CH$ et on peut admettre qu'elle reste constante dans toute la série.

Dans les alcynes-1 il reste seulement le couplage entre la vibration $\nu(CC—H)$ unique et la vibration $\nu(C\equiv C)$ et la légère décroissance observée lorsqu'on se déplace dans la série est bien conforme à la loi de Hooke.

32. Autres alcynes-1

A l'état liquide pur le phénylacétylène présente en absorption infrarouge, à 2110 cm^{-1} (*), une bande fine, unique et légèrement dissymétrique côté des faibles nombres d'ondes. En émission Raman on a une bande fine très intense à 2112 cm^{-1} (**). Dans les deux cas la bande principale est accompagnée d'une bande très faible vers 2058 cm^{-1} que nous pensons être due à l'une des structures isotopiques $^{13}C\equiv C$.

On notera que l'abaissement de fréquence entraîné par la conjugaison du noyau benzénique est faible ($\sim$ 6 cm^{-1}) comparé à l'abaissement ($\sim$ 17 cm^{-1}) observé pour $\nu(C=C)$ dans le cas semblable du styrène. Ce résultat doit être rapproché du fait, déjà rappelé, que dans une triple liaison $C\equiv C$ la délocalisation électronique est moindre que dans une double liaison $C=C$.

Le diméthyl-3,3 butyne-1 présente, en émission Raman, une bande de moyenne intensité à 2110 cm^{-1}, accompagnée d'une bande plus faible à 2138 cm^{-1}. En absorption infrarouge, à l'état liquide pur, ce dédoublement est beaucoup plus net les intensités des deux bandes, toutes deux peu intenses, étant sensiblement dans le rapport de 2,5 à 1.

On peut penser que ce dédoublement est dû à une résonance de Fermi, la valeur 2110 cm^{-1} étant attribuée à $\nu(C\equiv C)$. Cleveland et Murray ont proposé pour la deuxième bande l'attribution suivante : deuxième harmonique de la vibration de squelette symétrique du groupement $C—\overset{\overset{C}{|}}{C}—C$ dont le fondamental est à

---

* Padhye et Rao (88) donnent 2113 cm^{-1}

** Murray et Cleveland (87) donnent 2113 cm^{-1}

690 cm^{-1}. Cette proposition ne peut pas être retenue, en effet 690 x 3 = 2070. Par contre les deux combinaisons suivantes sont acceptables, qui font intervenir une raie intense à 762 cm^{-1}, présente dans le spectre infrarouge, et qui doit être une vibration ν(C—C):

2887 (vibration de valence symétrique des CH_3) - 762 = 2125

1367 (vibration de déformation symétrique des CH_3) + 762 = 2129.

On notera en passant que l'abaissement de nombre d'ondes, dû ici à une résonance de Fermi, est du même ordre de grandeur que celui dû à la conjugaison du noyau benzénique dans le phénylacétylène.

33. Hydrocarbures acétyléniques disubstitués

On sait (69) que les hydrocarbures acétyléniques disubstitués à chaîne droite présentent, à l'état liquide pur en spectroscopie Raman, deux raies : l'une vers 2235, l'autre vers 2300 cm^{-1}. Badger le premier (90) a émis l'hypothèse que ce dédoublement serait dû à une résonance de Fermi entre la vibration fondamentale ν(C≡C) et une vibration harmonique qui pourrait être :

soit le premier harmonique de la vibration antisymétrique, active en infrarouge

$$\nu\,(C—C\,;\,C—C) \qquad \nu > 1000\ cm^{-1}$$

soit le deuxième harmonique de la vibration symétrique, active en Raman

$$\nu\,(C—C\,;\,C—C) \qquad \nu \sim 770\ cm^{-1}$$

soit le premier harmonique d'une vibration de déformation C—H : balancement autour de l'axe C—C≡C—C ("swinging") des hydrogènes portés par les deux C en α de la triple liaison.

La première hypothèse a été seule retenue par Crawford (91) dans le cas du diméthylacétylène. Le calcul théorique lui donne pour la valeur "diatomique" de ν(C≡C) le nombre d'ondes 2273 et il trouve par absorption infrarouge sur le gaz la valeur 1126 pour ν(C—C ; C—C) antisymétrique ; d'où les attributions suivantes :

2310 pour ν(C≡C)
2233 pour 2 ν(C—C;C—C) antisymétrique.

TABLEAU XIV

Région 2200-2300 cm^{-1} pour les hydrocarbures acétyléniques disubstitués, pris à l'état liquide

	Emission Raman ($\Delta\nu$ en cm^{-1})		Absorption infrarouge (ν en	
Butyne-2	2233 (a)	2310 (a)		b
Pentyne-2	2245	2310	2210 2228	2240 2252
Hexyne-2	2241	2310	2224	2240
Heptyne-2	2238	2308	2225	2241
Octyne-2	2240	2308	2226	2243
Nonyne-2	2238	2308	2226	2238
Hexyne-3	2236 2250	2300	2216	2233 2246
Heptyne-3	2238	2299	2218	2240
Octyne-3	2238	2298	2218	2242
Nonyne-3	2238	2300	2216	2236 2241
Décyne-3	2240	2300	2216	2236 2242
Octyne-4	2239	2296	2218	2240
Nonyne-4	2240	2300	2218	2237 2240
Décyne-4	2238	2298	2218	2236 2240
Undécyne-4	2238	2298	2217	2236 2240
Décyne-5	2240	2300	2219	2239
Dodécyne-6	2238	2295	2217	2237
Diméthyl-2,2 octyne-3	2248	-	2221	2247

a) d'après ref. 80 et 91

b) pas d'absorption signalée dans cette région à l'état gazeux (

En fait la vibration ν(C—C:C—C) antisymétrique, inactive en Raman, ne donne lieu qu'à une faible absorption en infrarouge ce qui rend son repérage difficile.

Plus récemment, Mills et Thompson (92) ont donné pour cette même vibration dans le diméthylacétylène à l'état gazeux la valeur 1152 cm^{-1}, ce qui les conduit à permuter les attributions, soit

2310 pour 2 ν(C—C:C—C) antisymétrique
2233 pour ν (C≡C).

Tous les composés que nous avons étudiés en émission Raman à l'état liquide (cf Tableau XIV) présentent, sauf un, deux bandes : l'une vers 2238 cm^{-1}, la seconde vers 2300 cm^{-1}. L'exception est constituée par le diméthyl-2,2 octyne-3 qui ne donne qu'une bande à 2248 cm^{-1}. De même tous ces composés, sauf la même exception, présentent, toujours en émission Raman, une bande vers 1145 cm^{-1} qui doit être une vibrationde balancement des CH_2 et CH_3, si bien que nous pensons que la troisième hypothèse de Badger doit être retenue, ce qui conduit à attribuer à ν (C≡C) la valeur 2238 cm^{-1}, l'abaissement par rapport à la valeur 2248 observée dans le cas du diméthyl-2,2 octyne-3 étant dû essentiellement à la résonance de Fermi. On peut penser que l'influence propre - par effet inductif +I, effet mésomère -M et effet de masse - des deux méthyles branchés en α de la triple liaison est faible.

Remarquons de plus qu'en émission Raman, pour tous les composés étudiés, la bande vers 2238 est toujours plus intense que celle vers 2300 (intensités sensiblement dans le rapport 5 à 3). Signalons également que la première bande est toujours accompagnée d'une bande très faible vers 2220 cm^{-1} qui pourrait être due à une structure isotopique ^{13}C≡C.

On notera l'accroissement important de la valeur de ν(C≡C) —malgré l'abaissement causé par la résonance de Fermi — lorsque l'on passe des alcynes-1 aux carbures acétyléniques disubstitués. Ce résultat est dû essentiellement à la disparition du couplage entre les vibrations ν (C≡C) et ν (CC—H) : d'après les calculs de Crawford (71) la constante de force reste pratiquement la même lorsque l'on passe du méthylacétylène au diméthylacétylène et on peut admettre qu'elle reste sensiblement constante pour tous les hydrocarbures acétyléniques non conjugués. En l'absence d'un tel couplage le passage de

R—C≡C—H à R—C≡C—R'

se traduirait par une faible diminution de la valeur de ν (C≡C) due seulement à l'influence propre du groupement R'.

Enfin l'examen du tableau XIV montre que pour les alcynes-2 la bande correspondant à la résonance de Fermi ($\sim$ 2309 cm^{-1}) est à un nombre d'ondes d'environ 10 cm^{-1} plus élevée que pour les autres alcynes ; ce résultat doit être rattaché à la situation particulière des alcynes-2 déjà signalée.

En infrarouge l'absorption est très faible dans la région 2200-2300 cm^{-1} et la bande à $\sim$ 2300 n'est pas décelable. La bande à $\sim$ 2238, toujours présente mais faible (ε_{max} de l'ordre de 0,75 pour l'octyne-2, de 2,4 pour l'octyne-4, de 0,5 pour le décyne-5 et le dodécyne-6, par exemple), est accompagnée d'une bande vers 2225 cm^{-1} pour les alcynes-2 , vers 2217 cm^{-1} pour les autres alcynes à chaîne droite. Cette bande satellite peut être rapprochée de la bande de nombre d'ondes voisin observée en émission Raman ; le pointage de cette dernière est difficile parce qu'elle est trop voisine de la bande intense (vers 2238).

En infrarouge la bande à 2217-2225 est au moins égale et en général plus intense que la bande $\sim$2238) (ε_{max} de l'ordre de 3,2 dans le cas de l'octyne-4, par exemple).

Ces résultats n'infirment point les attributions ci-dessus.

Enfin un dernier point doit être signalé. En émission Raman l'hexyne-3 présente un dédoublement de la bande $\sim$ 2238 en deux bandes de nombre d'ondes 2236 et 2250 et d'intensité égale . Aucun autre des composés étudiés, qu'il soit à triple liaison centrale ou non, ne présente cette particularité. Mais en absorption infrarouge on observe ce dédoublement non seulement pour l'hexyne-3 mais pour d'autres acétyléniques disubstitués (cf. tableau XIV) ; dans tous les cas ces deux bandes sont d'intensités voisines.

L'interprétation de ce dédoublement pose un problème difficile. Il est sans doute dû à une résonance de Fermi supplémentaire : on peut faire remarquer que tous les carbures acétyléniques disubstitués étudiés présentent en émission Raman une bande d'intensité moyenne vers 1115-1120 cm^{-1}.

34. Arylalcyne disubstitué

Le seul composé étudié est le phényl-1 propyne-1. Il donne

TABLEAU XV

Région 2150-2300 cm^{-1} pour les

halogéno-1 alcynes-1 pris à l'état liquide pur

Halogéno-1 Alcynes-1	Emission Raman ($\Delta \nu$ en cm^{-1})	Absorption infrarouge (ν en cm^{-1})
Iodo propyne	2197 (a)	-
Iodo pentyne	2190	2190
Iodo hexyne	2190	2191
Iodo heptyne	2190	2191
Iodo octyne	2190	2190
Bromo propyne	2230 (a)	-
Bromo heptyne	2225	2185 2223
Bromo octyne	2224	2185 2222
Chloro propyne	2257 (b)	2258 (c)
Chloro heptyne	2248 (d)	2203 2248
Chloro octyne	2249	2205 2248

a) d'après ref 94

b) d'après ref.93 ; Cleveland donne 2263 pour la valeur obtenue en solution, ref 89 et 94.

c) valeur obtenue pour la solution dans CCl_4 ; on a 2268 à l'état gazeux, ref 93.

d) Cleveland et coll. trouvent 2243, ref 69.

en émission Raman deux bandes fines et intenses à 2220 et 2255 cm^{-1}, la seconde étant la plus intense.

Dans la région 2200-2300 cm^{-1} l'absorption infrarouge est nettement plus intense (ε_{max} de l'ordre de 6) que pour les alcynes disubstitués étudiés ci-dessus. On observe deux bandes fines à 2220 et 2253 cm^{-1}, la seconde étant également la plus intense.

Nous pensons que ce dédoublement est dû à une résonance de Fermi, la première fréquence étant attribuée à $\nu(C\equiv C)$ et la seconde à la combinaison

$$\delta\ (CH_3) \text{ antisymétrique} + \nu(C—C)$$

$$\text{soit } 1488 + 760 = 2248$$

Ces deux vibrations donnent lieu à des absorptions très intenses en infrarouge.

35. Halogéno-1 alcynes-1

Les dérivés halogénés de l'acétylène mis à part, les premiers termes, chloro-, bromo- et iodo-1 propyne-1 ont été étudiés en émission Raman (le premier en solution) par Cleveland et Murray (89). Plus récemment le chloro-1 propyne-1 a été étudié de façon très soignée par Davidson et Bernstein (93) en émission Raman (état liquide) et en absorption infrarouge (état gazeux et en solution dans CCl_4). En dehors de ces composés, seul le chloro-1 heptyne-1 semble avoir été examiné (en émission Raman) par Cleveland et coll.(69).

Les halogéno-1 alcynes-1 que nous avons étudiés présentent en émission Raman une raie intense pour la vibration $\nu(C\equiv C)$ à 2190 pour les dérivés iodés, 2225 pour les dérivés bromés et 2250 cm^{-1} pour les dérivés chlorés.

En absorption infrarouge on a des bandes fines aux mêmes nombres d'ondes accompagnées d'une bande très faible à 2185 pour les dérivés bromés, à 2205 pour les dérivés chlorés.

Tous les résultats sont rassemblés dans le tableau XV.

TABLEAU XVI

Intensités relatives des émissions Raman correspondant à $\Delta\nu(C\equiv C)$ pour différents composés acétyléniques pris à l'état liquide

Pentyne-1	153	Octyne-4	96
Hexyne-1	128	Nonyne-4	77
Heptyne-1	112	Décyne-4	72
Octyne-1	99	Undécyne-4	70
Nonyne-1	92		
Diméthyl-3,3 butyne-1	25	Décyne-5	73
Phénylacétylène	1000	Dodécyne-6	60
Pentyne-2	121	Iodo-1 octyne-1	105
Hexyne-2	88		
Heptyne-2	77	Bromo-1 Octyne-1	111
Octyne-2	71		
Nonyne-2	66	Chloro-1 octyne-1	117
Phényl-3 propyne-2	490		
Hexyne-3	150		
Heptyne-3	102		
Octyne-3	90		
Nonyne-3	75		
Décyne-3	70		
Diméthyl-3,3 octyne-3	77		

On a déjà signalé que le remplacement de l'hydrogène acétylénique vrai d'un alcyne-1 par un halogène X entraîne :

- un effet inductif -I
- un effet de conjugaison ou effet mésomère +M

auxquels il convient d'ajouter un effet de masse.

Si l'on prend les halogènes dans l'ordre I, Br et Cl, c'est à dire des électronégativités croissantes et des masses atomiques décroissantes, on peut prévoir que, lorsque l'on passe d'un halogène au suivant,

l'effet -I tend à diminuer $\nu(C\equiv C)$
l'effet +M tend à augmenter $\nu(C\equiv C)$
l'effet de masse tend à augmenter $\nu(C\equiv C)$.

Les résultats du tableau XV montrent que ce sont les deux derniers effets qui l'emportent.

En ce qui concerne les coefficients molaires d'extinction la situation est plus complexe ; en effet nos déterminations donnent pour ε_{max} de iodo-, bromo- et chloro-1 heptyne-1 les valeurs respectives 5 3,5 et 12.

36. Intensités relatives des émissions Raman correspondant à $\Delta\nu(C\equiv C)$

Nous avons mesuré, de façon relative, les intensités de l'émission Raman correspondant à la bande $\Delta\nu(C\equiv C)$ dans les différents composés étudiés en prenant comme référence la raie 459 cm^{-1} du tétrachlorure de carbone à laquelle nous avons arbitrairement attribué la valeur 100. Pour cela, nous avons enregistré pour chaque composé acétylénique la bande $\Delta\nu(C\equiv C)$ puis, immédiatement après et exactement dans les mêmes conditions expérimentales, l'émission du tétrachlorure de carbone. La précision est de l'ordre de 2 % lorsque les raies comparées ont des intensités du même ordre ; elle est inférieure lorsque ces intensités sont très différentes.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau XVI. Ils appellent les remarques suivantes :

- Si l'on considère les alcynes à chaîne droite d'une même famille homologue (alcynes-1, alcynes-2, etc...) l'intensité diminue au fur et à mesure que la chaîne s'allonge.

- Si l'on considère une chaîne carbonée donnée on a une diminution importante de l'intensité en passant de la position 1 à la position 2, puis augmentation au fur et à mesure que l'on se rapproche du centre de la chaîne. On notera encore au passage la situation particulière des alcynes-1 et des alcynes-2.

- Sur une chaîne carbonée donnée l'adjonction de ramifications diminue l'intensité.

TABLEAU XVII

Vibrations de déformation angulaire $\delta(C\equiv C-H)$ et $\delta(C\equiv C-D)$ dans les alcynes-1 à chaîne droite

Valeurs obtenues par absorption infrarouge sur les solutions dans l'hexane ou le sulfure de carbone

I) VIBRATION FONDAMENTALE

	acétylène	propyne	butyne	pentyne	hexyne	heptyne	octyne	nonyne
$\delta(C\equiv C-H)$	613,3 (a)	633,2 (d)	642 (f)	632	631	631	630(g)	630
$\delta(C\equiv C-D)$	511,4 (b)	497,5 (a)	-	496	495	495	494,5	494,5
$\frac{\delta(C\equiv C-H)}{\delta(C\equiv C-D)}$	1,201 (c)	1,273	-	1,274	1,275	1,275	1,274	1,274

a) vibration ν_4 pour le gaz, obtenue indirectement par IR ref 76 ; valeur 614 par R sur le gaz ref 75; pour la vibration ν_5 pour le gaz on a 729 par R ref 74 et 75

b) vibration ν_4 pour C_2D_2 gaz ; 538,7 pour la vibration ν_5, ref 77. Dans le composé C_2HD gaz on a 683 pour $\delta(C\equiv C-H)$ et 518,8 pour $\delta(C\equiv C-D)$ (ref 74)

c) pour la vibration ν_5 ce rapport est égal à 1,353

d) par IR sur le gaz, ref 72 ; 643 (ref 80) et 642 (ref 81) par R sur le liquide

e) par IR sur le gaz, ref 73.

f) par R sur le liquide, ref 81.

g) en accord avec ref 83.

II PREMIER HARMONIQUE
ET COEFFICIENTS D'ANHARMONICITE

$2\delta(C\equiv C-H)$	1338,2 (a)	1255,0 (c)		1249	1248	1248	1247	1246
$2\delta(C\equiv C-D)$	1044 (b)	993 (d)		989	988	988	987	987
$\frac{2\delta(C\equiv C-H)}{2\delta(C\equiv C-D)}$	1,272	1,264		1,263	1,263	1,263	1,263	1,262
$x_H \cdot 10^2$	-	0,89	-	1,17	1,10	1,10	1,02	1,10
$x_D \cdot 10^2$	-	0,2	-	0,30	0,20	0,20	0,20	0,20

a) il s'agit de $\nu_4 + \nu_5$ pour le gaz, ref 74 et 76

b) il s'agit de $\nu_4 + \nu_5$ pour le gaz, ref 74.

Dans le composé C_2HD

à l'état de gaz on a $\begin{cases} \delta(C\equiv C-H) + \delta(C\equiv C-D) = 1200,30 \\ 2\,\delta(C\equiv C-H) = 1338,32 \\ 2\,\delta(C\equiv C-D) = 1034,01 \end{cases}$, ref 78

c) sur le gaz ref 72.

d) sur le gaz ref 73.

- Si l'on considère les alcynes disubstitués symétriques l'intensité diminue avec l'augmentation du nombre de carbones.

- La conjugaison d'un halogène en position 1 augmente l'intensité ; la conjugaison d'un noyau benzénique augmente notablement l'intensité d'émission.

4. VIBRATION DE DEFORMATION ANGULAIRE δ (C≡C—H) et δ (C≡C—D) DANS LES ALCYNES-1 A CHAINE DROITE (68).

41. Vibration fondamentale.

L'attribution du nombre d'ondes correspondant à δ (C≡C—H) a été discutée par Cleveland et coll. (95). A notre avis on est en présence de valeurs obtenues à l'état liquide (IR ou R) et de valeurs obtenues en solutions dans divers solvants (IR ou R) et ces valeurs ne sont pas directement comparables entre elles en raison des effets propres de solvant et surtout des associations par pont hydrogène données par l'hydrogène acétylénique (cf. plus loin).

En ce qui concerne δ (C≡C—D) la détermination de Thompson et coll. (72) sur le deutéro-1 propyne-1 gazeux semble être la seule détermination à ce jour.

Les résultats que nous avons obtenus sur les solutions dans l'hexane sont consignés dans le tableau XVII*. Les solutions dans le sulfure de carbone donnent sensiblement les mêmes résultats.

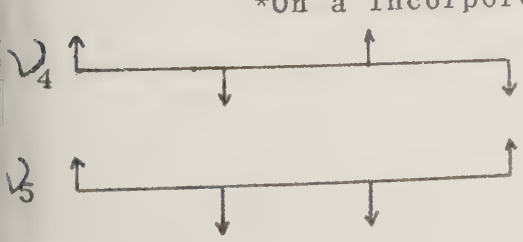
Les bandes observées sont dissymétriques côté des grands nombre d'ondes, plus fortement dans le cas des composés à H acétylénique que dans le cas des composés à D acétylénique.

Signalons, dans le cas de l'octyne-1 par exemple, les résultats que nous avons obtenus dans d'autres conditions expérimentales :

état liquide : 1) en absorption IR on a pour δ (C≡C—H) une bande intense, fortement dissymétrique côté grands nombres d'ondes (par suite de l'association par pont hydrogène) et dont le maximum, pour la bande non décomposée, est à 635 cm^{-1}. Pour δ (C≡C—D) l'absorption, moins intense, donne une bande moins fortement dissymétrique dont le maximum est à 499,5 cm^{-1}.

---

*On a incorporé dans ce tableau les données de la littérature concernant l'acétylène et le méthylacétylène. Pour ce premier composé la signification de ν_4 et de ν_5 est rappelée ci-contre.



2) en émission Raman les bandes, d'intensité moyenne, ont les mêmes caractéristiques qu'en infrarouge.

$$\int(C\equiv C—H) = 635$$

$$\int(C\equiv C—D) = 500$$

<u>état gazeux</u> : en absorption infrarouge

$$\int(C\equiv C—H) = 632$$

$$\int(C\equiv C—D) = 497$$

Dans le méthylacétylène les vibrations $\int(C\equiv C—H)$ et $\int(C\equiv C—D)$ sont dégénérées. Pour tous les corps que nous avons étudiés ici (tableau XVII) la dégénérescence persiste ou tout au moins la levée de dégénérescence, s'il y en a une, n'est pas décelable avec le pouvoir de résolution de notre spectromètre.

42. Premier harmonique

En absorption infrarouge le premier harmonique de $\int(C\equiv C-H)$ et celui de $\int(C\equiv C—D)$ sont particulièrement intenses pour des harmoniques. Les positions sont données dans le tableau XVII partie II. La structure de la bande est comparable à celle de la bande fondamentale.

Remarquons que dans la région de 1250 cm^{-1} se trouvent des vibrations fondamentales intenses, en particulier balancement ("wagging") des CH_2 ; de même dans la région de 1000 cm^{-1} se trouvent des vibrations fondamentales de valence C—C. Il est possible que l'intensité anormale de ces premiers harmoniques soit due à une résonance de Fermi avec une de ces vibrations fondamentales.

Connaissant la position du premier harmonique nous avons pu déterminer, au moins de façon approchée, la valeur du coefficient d'anharmonicité x des vibrations $\int(C\equiv C—H)$ et $\int(C\equiv C—D)$. Les résultats figurent dans le tableau XVII. Le calcul a été fait en utilisant la formule de Kratzer limitée à ses deux premiers termes.

$$\nu_n = n\,\nu_0\,(1 - nx)$$

Pour les alcynes-1 étudiés, x est de l'ordre de 10.10^{-3} ; pour les deutéro-1 alcynes-1 il est nettement plus faible, de l'ordre de $2{,}0 \times 10^{-3}$

Enfin on notera que la valeur obtenue pour le rapport $\frac{\delta\ (C\equiv C-H)}{\delta\ (C\equiv C-D)}$, valeur sensiblement conservée pour le rapport $\frac{2\ \delta\ (C\equiv C-H)}{2\ \delta\ (C\equiv C-D)}$, montre que la vibration $\delta(C\equiv C-H)$ n'est pas une vibration indépendante. On remarquera que la valeur de ce rapport est pratiquement la même que celle obtenue précédemment pour

$$\frac{\nu\ (CC-H)}{\nu\ (CC-D)}$$

5. VIBRATIONS DE DEFORMATION ANGULAIRE $\delta(R-C\equiv C)_H$ et $\delta(R-C\equiv C)_D$ DES ALCYNES-1 A CHAINE DROITE.

D'après Grédy (96) la vibration $\delta(R-C\equiv C)_H$ se situe dans la région 335-355 cm^{-1} en spectrographie Raman sur les liquides purs. Tous les alcynes-1 à chaîne droite que nous avons étudiés présentent, à l'état liquide pur en émission Raman, une bande à $\sim$340 cm^{-1} ; cette bande se déplace à $\sim$ 322 (rapport 1,056) par deutération de l'hydrogène acétylénique vrai.

Dans ces conditions nous pensons qu'il s'agit effectivement des vibrations dégénérées $\delta(R-C\equiv C)_H$ et $\delta(R-C\equiv C)_D$ et la valeur du rapport nous conduit à admettre que la vibration $\delta(R-C\equiv C)$ est couplée avec la vibration $\delta(C\equiv C-H)$ étudiée ci-dessus.

Pour le propyne-1 et le deutéro-1 propyne-1 à l'état gazeux en absorption IR Thompson et coll. (72 et 73) donnent 328 et 314 cm^{-1} (rapport 1,045). A l'état liquide en émission Raman (71) on aurait 333 cm^{-1} pour le propyne-1.

6. VIBRATIONS DE VALENCE $\nu(R-CC)_H$ ET $\nu(R-CC)_D$ POUR LES ALCYNES-1 A CHAINE DROITE.

En absorption IR à l'état liquide pur le pentyne-1 présente une bande fine à 925 cm^{-1} que nous attribuons à $\nu(R-CC)_H$; cette bande se déplace à 920 dans le produit deutéré. L'intensité de la bande diminue au fur et à mesure que la chaîne R s'allonge ;

TABLEAU XVIII

Fondamental et Harmoniques des vibrations ν(CC—H) et ν(CC—D)
Absorption infrarouge sur les liquides purs

I. FONDAMENTAL

	acétylène	propyne	butyne	pentyne	hexyne	heptyne	octyne	nonyne
ν(CC—H)	3338,4 (a)	3334 (c)		3311	3309	3308,5	3308	3307,5
ν(CC—D)	2583,6 (b)	2616,8 (d)		2596,5	2595	2595	2594	2593,5
$\frac{\nu(CC—H)}{\nu(CC—D)}$	1,29	1,274		1,275	1,275	1,275	1,275	1,275

a) dans le composé C_2HD à l'état gazeux, ref 74.
b) dans le composé C_2HD à l'état gazeux, ref 78.
c) à l'état gazeux, ref 72.
d) à l'état gazeux, ref 73.

II. PREMIER HARMONIQUE

2ν(CC—H)	-			6525	6520	6515	6515	6515
2ν(CC—D)	5100 (a)			5125	5121	5120	5120	5120
$\frac{2\nu(CC—H)}{2\nu(CC—D)}$				1,273	1,274	1,272	1,272	1,272
$x_H \cdot 10^2$				1,44	1,46	1,52	1,50	1,50
$x_D \cdot 10^2$	1,28			1,29	1,31	1,33	1,29	1,28

III. DEUXIEME HARMONIQUE

$3\nu(CC—H)$	9706,4 (a)	9702,6 (b)		9645	9635	9630	9630	9625
$3\nu(CC—D)$				7590	7585	7580	7580	7580
$\frac{3\nu(CC—H)}{3\nu(CC—D)}$				1,271	1,270	1,270	1,270	1,270
$x_H \cdot 10^2$	1,47	1,48		1,43	1,45	1,47	1,46	1,48
$x_D \cdot 10^2$	-	-		1,26	1,27	1,30	1,28	1,27

a) dans le composé C_2HD à l'état gazeux, ref 74.

b) à l'état gazeux, ref. 97.

en même temps son nombre d'oudes augmente (933 et 928 pour l'heptyne-1).

Pour le méthylacétylène à l'état gazeux Thompson et coll. (72 et 73) par absorption IR donnent

$$\nu(CH_3—C)_H = 930,7$$

$\nu(CH_3—C)_D$ n'a pas été observée

A l'état liquide en émission Raman (71) on aurait $\Delta\nu(CH_3—C)_H = 926$.

7. BANDES HARMONIQUES ET BANDES DE COMBINAISON DANS LES ALCYNES-1 A CHAINE DROITE

71. Vibrations harmoniques de ν(CC—H) et de ν(CC—D)

On vient de voir que la deutération en 1 des alcynes-1 nous a permis d'identifier certainement le premier harmonique de δ(C≡C—H) et celui de δ(C≡C—D). De même nous avons pu identifier le premier et le deuxième harmonique des vibrations de valence CC—H et CC—D en absorption infrarouge sur les liquides purs.

Les premiers harmoniques sont relativement intenses et faciles à pointer ; les seconds harmoniques sont beaucoup plus faibles, surtout celui de ν(CC—D). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XVIII.

La formule de Kratzer limitée à ses deux premiers termes nous a permis de calculer de façon approchée le coefficient d'anharmonicité x : il est de l'ordre de $1,48.10^{-2}$ pour la vibration ν(CC—H), de l'ordre de $1,30.10^{-2}$ pour la vibration ν(CC—D). Il en résulte que le rapport des fréquences, égal à 1,275 pour les vibrations fondamentales, diminue à 1,272 pour les permiers harmoniques et à 1,270 pour les deuxièmes harmoniques.

72. Raies de combinaisons faisant intervenir ν(CC—H)

La deutération de l'hydrogène acétylénique a également permis l'identification certaine d'une bande de combinaison faisant intervenir ν(CC—H). Il s'agit de la combinaison suivante :

$$\nu(CC—H) + \delta(C≡C—H)$$

TABLEAU XIX

Vibrations ν(CC—X) et δ(R—CC) dans les Halogéno-1 alcynes-1 (liquides purs)

	ν (CC—X) IR (ν en cm^{-1})	δ(R—C≡C) R ($\Delta\nu$ en cm^{-1})
iodopropyne	405 (a)	343 (c)
iodopentyne	561	344
iodohexyne	562	345
iodoheptyne	562	345
iodooctyne	563	344
bromopropyne	464 (a)	343 (c)
bromoheptyne	571	346
bromooctyne	572	347
chloropropyne	573 (b)	353,2 (b)
chloroheptyne	604 (d)	355
chlorooctyne	605 (d)	355

(a) d'après ref 94 par émission Raman

(b) d'après ref 93 ; on aurait 579 par spectroscopie Raman (94).

(c) d'après ref 94

(d) on observe de plus une raie à 640 cm^{-1}.

On trouve en absorption infrarouge sur le liquide pur, pour l'octyne-1 par exemple, 3920 cm^{-1}, valeur qui tombe à 3076 par deutération (rapport 1,274).

8. VIBRATIONS DE VALENCE ν(CC—X) et δ(R—C≡C) DANS LES HALOGENO-1 ALCYNES-1.

En dehors du cas des chloro-, bromo- et iodo-1 propyne-1, les vibrations ν(CC—X) et δ(R—C≡C) ne semblent pas avoir été identifiées.

L'étude, en absorption infrarouge sur le liquide pur, des halogéno-1 alcynes-1 que nous avons préparés nous conduit à admettre pour ν(CC—X) les valeurs figurant dans le tableau XIX. On y a joint les valeurs obtenues pour δ(R—C≡C) par émission Raman (sur les liquides purs). Ces dernières sont très voisines de celles obtenues dans le cas des alcynes-1 correspondants.

9. INTENSITES D'ABSORPTION INTEGRALES DES VIBRATIONS ν(CC—H) ET ν(C≡C) DANS LES ALCYNES-1 ET LES DEUTERO-1 ALCYNES-1 A CHAINE DROITE (68).

D'après Crawford (98,99), étant donné un couple de molécules isotopiques, on doit avoir la relation suivante

(1) $$\sum\left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_H = \sum\left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_D$$ α : absorption intégrale

la sommation étant étendue à toutes les vibrations présentant la même symétrie.

Cette rélation est analogue à celle de Teller et Redlich (100). Elle est correctement vérifiée dans le cas de l'acide cyanhydrique (99).

Pour une molécule diatomique la relation se réduit à

$$\left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_H = \left(\frac{\alpha}{\nu^2}\right)_D$$

ou (2) $$\frac{\alpha_H}{\alpha_D} = \left(\frac{\nu_H}{\nu_D}\right)^2 = \frac{\mu_D}{\mu_H}$$ μ : masse réduite

Cette égalité est bien vérifiée dans le cas de l'acide chlorhydrique ainsi qu'il ressort des travaux de Benedict et coll. (101).

On peut admettre que cette dernière relation est encore valable pour une vibration mécaniquement et électriquement

TABLEAU XX

Intensités d'absorption intégrales $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ pour l'octyne-1 en solution étendue dans CCl_4

	$(\varepsilon^a)_{max}$ $mole^{-1}.\ell.cm^{-1}$	C . d $(mole.\ell^{-1}.cm$	s (cm^{-1})	$\Delta\nu_{\frac{1}{2}}^a$ (cm^{-1})	$\mathcal{A}$ $(mole^{-1}.\ell.cm^{-2})$	$\mathcal{B}$ $(mole^{-1}.\ell.cm^{-2})$
$\nu(CC—H)$	191,6	$24,12.10^{-4}$	2,3	9,37	6410	6500
$\nu(CC—D)$	176,3	$25,04.10^{-4}$	1,75	6,56	4130	4200
$\nu(C\equiv C)_H$	13,25	$562,5.10^{-4}$	8,0	13,75	670	683
$\nu(C\equiv C)_D$	1,30	$814,5.10^{-4}$	4,4	16,00	73,5	74

$\frac{\mathcal{A}(CC—H)}{\mathcal{A}(CC—D)} = 1,55$; $\frac{\mathcal{B}(CC—H)}{\mathcal{B}(CC—D)} = 1,55$; $\frac{\mathcal{A}(C\equiv C)_H}{\mathcal{A}(C\equiv C)_D} = 9,12$; $\frac{\mathcal{B}(C\equiv C)_H}{\mathcal{B}(C\equiv C)_D} = 9,23$

ε^a : coefficient molaire d'extinction apparent du vibrateur considéré (vibrateur "libre" dans le cas de CC—H et de CC—D) ;

C : concentration molaire en vibrateur considéré (vibrateur libre dans les cas de CC—H et de CC—D) ;

d : épaisseur utile de la cuve déterminée par méthode interférencielle

s : largeur de fente instrumentale

$\Delta\nu_{\frac{1}{2}}^a$: largeur de bande apparente à mi-hauteur sur la courbe $A^a(\nu)$, après décomposition graphique s'il y a lieu.

harmonique isolée dans un édifice polyatomique. Elle a été vérifiée par Melle Josien et coll. pour la vibration ν (O—H) dans le phénol et pour la vibration ν (N—H) dans le pyrrole (102).

Par contre, elle n'est pas vérifiée pour la vibration ν (C—H) dans le chloroforme (103) ; on en déduit que dans cette molécule la vibration ν (C—H) n'est pas indépendante.

Dans le cas de l'octyne-1 en solution étendue dans CCl_4 nous avons déterminé les intensités d'absorption intégrales pour les vibrations ν (CC—H), ν (CC—D), ν $(C\equiv C)_H$ et $\nu(C\equiv C)_D$.

Les intensités d'absorption intégrales "vraies", sont définies par

$$\mathcal{A} = 2{,}303.K.\,(\varepsilon^a)_{\nu\ max}\ \Delta\nu^a_{\frac{1}{2}}$$

la valeur du coefficient K étant donnée par les tables de Ramsay (104).

Les intensités d'absorption intégrales "apparentes", sont définies par

$$\mathcal{B} = \frac{2{,}303}{C.d}\int A^a(\nu)\,d\nu$$

la valeur de l'intégrale étant obtenue par planimétrage de la bande d'absorbance A (ν).

Pour les vibrations ν(CC—H) et ν (CC—D), $\Delta\nu^a_{\frac{1}{2}}$ dans le cas de $\mathcal{A}$ et l'intégrale définie dans le cas de $\mathcal{B}$ sont obtenues sur la courbe d'absorption correspondant aux vibrations "libres", c'est à dire non engagées dans la formation d'un complexe d'association moléculaire (cf.plus loin).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XX. La concordance entre deux valeurs homologues $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ est satisfaisante, ce qui établit la validité des tables de Ramsay pour les vibrateurs considérés présentement.

Si on calcule les rapports intervenant dans la relation (2) pour les vibrations ν (CC—H) et ν (CC—D) de l'octyne-1 on trouve pour le premier la valeur 1,55, pour le second 1,63, pour le troisième

1,86 en considérant seulement la masse de l'atome de C

lié à H,

1,98 en considérant la masse du groupement R—CC dans le calcul des masses réduites.

La relation (2) n'est donc pas vérifiée, ce qui confirme la non-indépendance de la vibration ν (CC—H) dans la molécule de carbure acétylénique.

On peut voir si la relation (1) est correctement vérifiée en ne considérant que les deux vibrations ν (CC—H) et ν (C≡C). On a

$$\frac{\alpha}{\nu^2}\,(CC—H) + \frac{\alpha}{\nu^2}\,(C\equiv C)_H = 7{,}36.10^{-4}$$

$$\frac{\alpha}{\nu^2}\,(CC—D) + \frac{\alpha}{\nu^2}\,(C\equiv C)_D = 6{,}33.10^{-4}$$

en $mole^{-1}.\ell.cm^{-4}$.

La différence entre les deux sommes, de l'ordre de 14 %, est supérieure aux erreurs expérimentales. Il serait donc nécessaire d'étendre les sommations aux autres vibrations de même symétrie et plus spécialement à ν (R—CC). Nous n'avons pas effectué cette extension le calcul des intensités correspondantes étant trop aléatoire en raison des décompositions graphiques nécessaires.

TROISIEME PARTIE

COMPLEXES D'ASSOCIATION MOLECULAIRE DONNES PAR LES ALCYNES-1 ET LES DEUTERO-1 ALCYNES-1 A CHAINE DROITE

La réponse à la question suivante : "un hydrogène porté par un atome de carbone peut-il donner une liaison par pont hydrogène ?" est restée jusqu'à ce jour très controversée.

La question s'est d'abord posée pour le chloroforme. Contrairement à la réponse négative de certains expérimentateurs (106) il semble bien, en particulier d'après les études faites en résonance magnétique nucléaire haute résolution, que l'H du chloroforme donne des complexes d'association avec des accepteurs de protons (107, 108, 124 b)

Dans le cas de l'acide cyanhydrique il semble bien également que l'H donne des liaisons pontales : à l'état solide on aurait ainsi de longues chaînes linéaires (109, 110).

Jusqu'à ces toutes dernières années les données concernant le cas de l'H acétylénique vrai étaient extrêment réduites et se rapportaient uniquement à l'acétylène et au phénylacétylène. Les arguments invoqués en faveur d'une liaison par pont hydrogène concernaient seulement les propriétés de solubilité de ces deux

composés dans des solvants basiques (111). Le seul résultat spectroscopique (IR) publié se rapportait au phénylacétylène (112).

Récemment ce composé a été utilisé comme donneur de proton pour étudier, par absorption IR, le caractère basique du groupement C=O dans différents composés organiques (112,113), ce qui suppose implicitement la formation d'une liaison pontale

$$\succ C{=}O \cdots H{-}C{\equiv}C{-}C_6H_5$$

La formation de liaison par pont hydrogène a été suggérée par Whipple et coll. dans l'interprétation des spectres d'absorption de RMN et IR des halogénures de propargyle (115).

L'absorption IR de l'acétylène dans différents solvants polaires et non polaires a été étudiée par Melle Jacob (84).

Tout récemment la mise en évidence par absorption IR de complexes d'association donnés par les alcynes-1 a fait l'objet de quelques publications (83,116,117,82).*

I. INFLUENCE DES SOLVANTS SUR LES FREQUENCES DE VIBRATION ν(CC—H) et ν(CC—D) DES ALCYNES-1 ET DEUTERO-1 ALCYNES-1 A CHAINE DROITE

1. GENERALITES

Etant données des molécules absorbantes les effets d'environnement sur ces molécules peuvent être séparés en deux catégories :

α) Dans la première entrent les effets qu'on peut considérer comme dus essentiellement aux propriétés physico-électriques du solvant, effets dont une étude théorique approchée a été faite par Kirkwood (118), Bauer et Magat (119) et plus récemment par Pullin (120) et par Buckingham (121).

β) La seconde comprend les effets dus aux interactions spécifiques entre molécules de soluté et de solvant (formation de complexes d'association).

---

*Après la rédaction de ce travail est paru un nouvel article (136) ; les résultats mentionnés sont en harmonie avec les nôtres.

Dans le calcul de l'influence du solvant sur le vibrateur considéré la théorie de Kirkwood - Bauer et Magat suppose:

1) que les forces de répulsion envisagées par Bayliss (122) dans sa théorie de l'effet cage ont un rôle négligeable,

2) que parmi les forces de Van der Waals les forces de London ont également un rôle négligeable.

Par suite on considère seulement les forces électrostatiques classiques, forces de Keesom et forces de Debye, et le milieu est considéré comme un diélectrique continu dans lequel la molécule soluté creuse une cavité en première approximation sphérique [modèle d'Onsager (125)].

La relation de Kirkwood, Bauer et Magat (K.B.M) s'écrit

$$\frac{\nu_g - \nu_s}{\nu_g} = \frac{\Delta\nu}{\nu_g} = D' \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$$

ν_g : fréquence à l'état gazeux du maximum d'absorption ;

ν_s : fréquence en solution de ce même maximum ;

ε : constante diélectrique du solvant ;

D' : constante dépendant essentiellement de la molécule soluté.

Dans cette relation la valeur de la constante diélectrique ε qui intervient n'est pas celle donnée par les mesures faites en basse fréquence, mais une valeur un peu supérieure à celle que l'on calcule à partir de l'indice de réfraction (119,123). Aussi en remplaçant ε par n^2 (n : indice de réfraction du solvant) on obtient une nouvelle relation d'une utilisation plus immédiate

$$(1) \qquad \frac{\Delta\nu}{\nu_g} = D \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

L'expression de la constante D (ou D') est complexe : elle dépend de la géométrie de la molécule soluté, des charges, de la fonction potentielle, de la polarisabilité électronique.

TABLEAU XXI

Influence des solvants sur la fréquence de la vibration ν(CC—H) dans le cas de l'octyne-1

Solvant	$\frac{n^2-1}{2n^2+1} .10^3$	C_t (mole ℓ^{-1})	ν(CC—H) (cm^{-1})	$\Delta\nu$(CC—H) (cm^{-1})	$\frac{\Delta\nu}{\nu_g} 10^3$	$\delta\nu_{\frac{1}{2}}^{a}$ (cm^{-1})	$D\ell .10^3$	N°
Hexane	186	0,225	3310	18	5,41	7,2	29,1	1 ℓ
CCl_4	216	0,290	3307	21	6,31	10,0	29,2	2 ℓ
CS_2	262	0,290	3302	26	7,81	7,8	29,8	3 ℓ
C_6H_5Cl	234	0,240	3298,5	29,5	8,86	16,9	–	4
$C_6H_{11}Br$	210	0,232	3297	31	9,315	27,8	–	5
C_6H_6	227	0,277	3297	31	9,315	26,3	–	6
$C_6H_5NO_2$	242	0,277	3293	35	10,52	30,0	–	7
CH_3CN	174,5	0,273	3283	45	13,52	46,25	–	8
Octyne-1	201	6,75	3308 3293	20 35	6,01 10,52	14,4 27,5	29,9 –	9 ℓ 9 d
Octyne-2	204	0,330	3307 3285	21 43	6,31 12,92	10,3 39,5	30,9 –	10 ℓ 10 c

Acétone	179,5	0,264	3309,5 3265,5	18,5 62,5	5,56 18,78	13,0 40,6	31,0 –	11 ℓ 11 c
p.dioxanne	202	0,267	3307 3259	21 69	6,31 20,73	– 43,1	31,2 –	12 ℓ 12 c
$(C_4H_9)_2O$	195	0,244	3308 3263,5	20 64,5	6,01 19,38	10,0 51,2	30,8 –	13 ℓ 13 c
$(C_2H_5)_2O$	177	0,266	3310 3265	18 63	5,41 18,93	12,9 40,6	29,7 –	14 ℓ 14 c

$$\nu_g = 3328 \pm 1,5 \text{ cm}^{-1}$$

Toutes les mesures ont été faites à la température de 22°5 et les indices de réfraction mesurés pour cette température au laboratoire. La valeur de ν_g correspond à la vapeur saturante à cette température ; toutes les autres fréquences ont été déterminées par rapport à ν_g ; précision supérieure à 0,5 cm^{-1}.

C_t : concentration molaire totale en octyne-1.

$\delta\nu_{\frac{1}{2}}^a$: largeur apparente à demi-hauteur des bandes $\frac{A^a}{d.C_t}$

A^a : absorbance apparente

d : épaisseur utile de la cuve déterminée par méthode interférentielle.

D_ℓ : est défini par la relation 1.

Fig. 12 Courbes d'absorption de l'octyne dans l'hexane

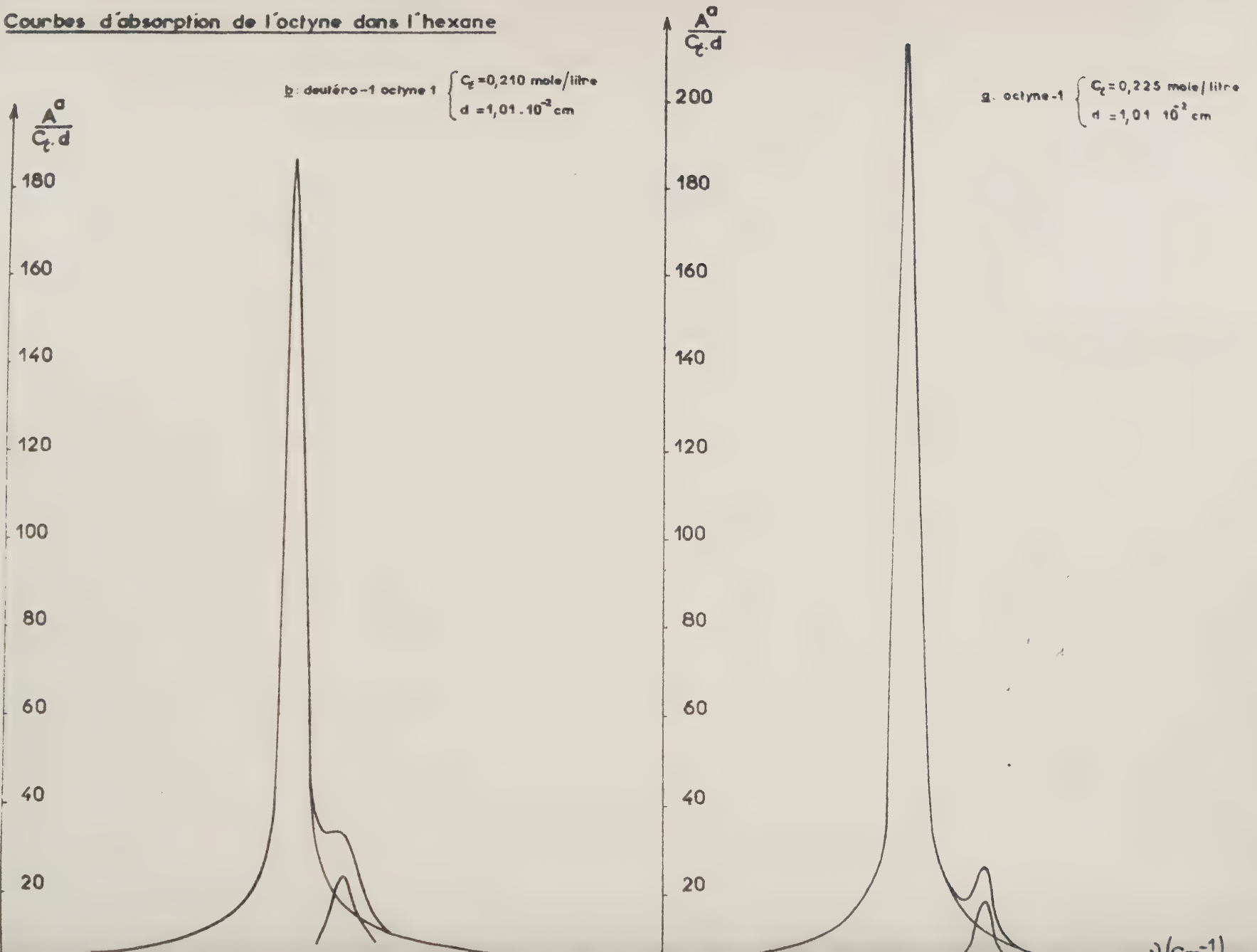
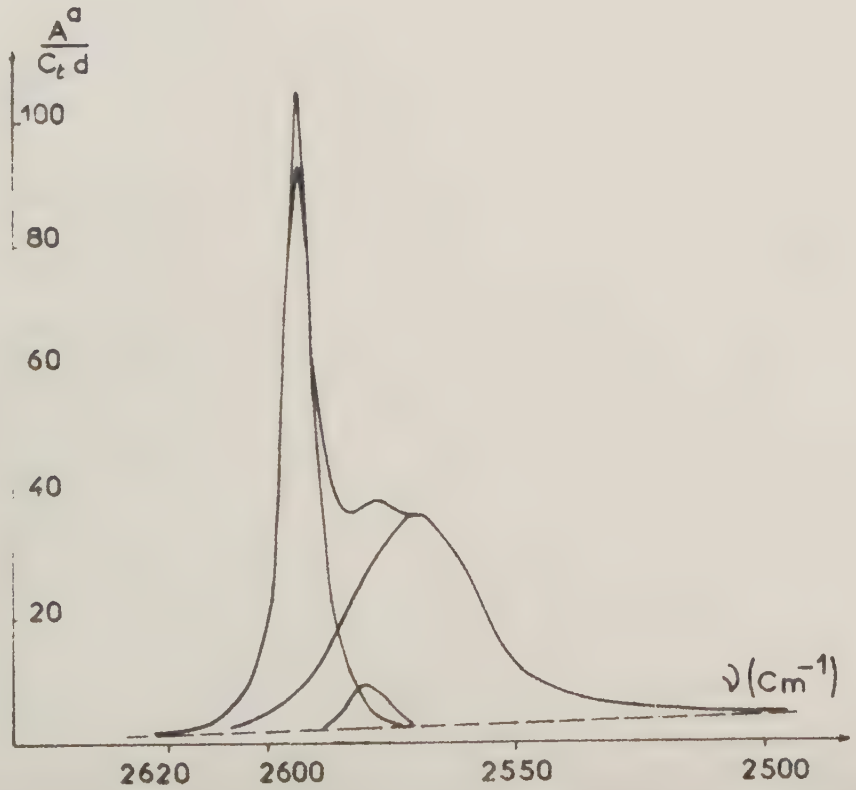
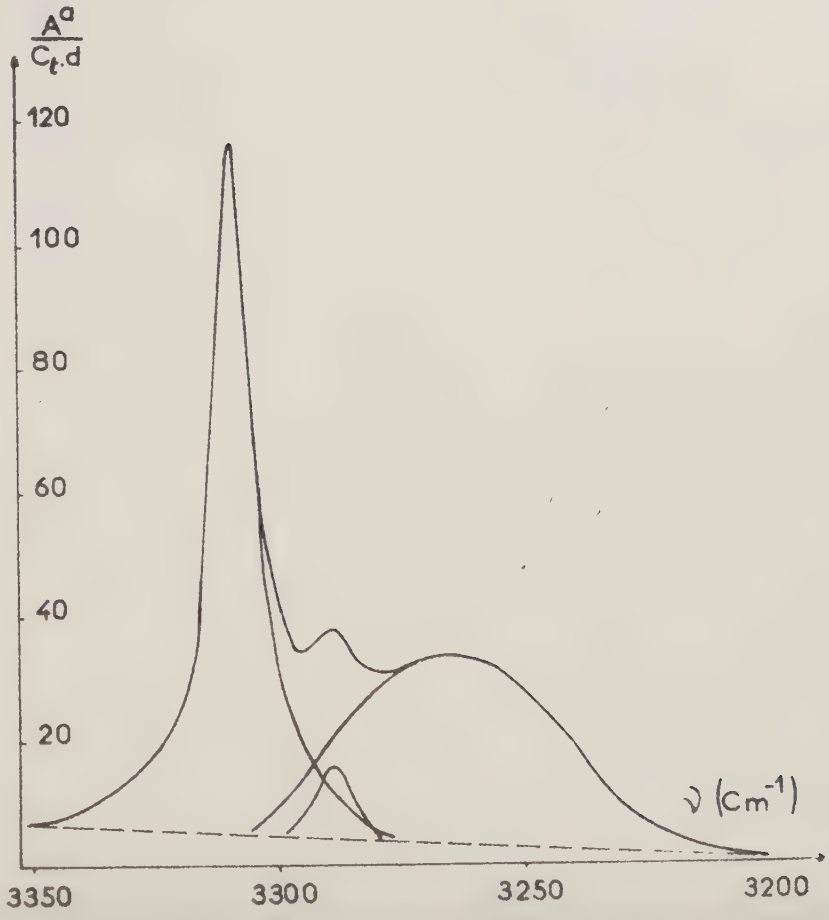


Fig:13 Courbes d'absorption de l'octyne dans l'oxyde de butyle

b: deutéro-1 octyne-1 $\begin{cases} C_t = 0{,}255 \text{ mole/litre} \\ d = 1{,}01 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \end{cases}$

a octyne-1 $\begin{cases} C_t = 0\ 244 \text{ mole/litre} \\ d = 1\ 01 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \end{cases}$





2. VIBRATION DE VALENCE CC—H

A l'état liquide les spectres d'absorption infrarouge des alcynes-1 à chaîne droite dans différents solvants ont été enregistrés dans la région 3100-3400 cm^{-1}.

A l'état gazeux, à la température de 22°5, on n'a pas mis en évidence de complexe d'addition des alcynes-1, ni avec eux-mêmes, ni avec aucun des solvants considérés.

Les résultats obtenus sont résumés, pour l'octyne-1, dans le tableau XXI.

Les solvants utilisés ont été spécialement purifiés. Ils peuvent être classés en trois groupes :

1) les solvants "inactifs" dans lesquels interviennent seulement les effets d'environnement du type α . On obtient une bande d'absorption fine et intense dont le maximum se situe vers 3310 cm^{-1} (valeur dans l'hexane) ; elle est accompagnée d'une petite bande large dont le maximum se situe vers 3290 cm^{-1} (valeur dans l'hexane). Contrairement à ce que nous avions pensé tout d'abord cette bande latérale - bande parasite - n'est que partiellement due au vibrateur perturbé de l'association donneur-donneur (cf.plus loin). L'origine exacte de cette absorption supplémentaire n'a pas encore été élucidée ; signalons seulement que dans la région 3200-3400 cm^{-1} les deutéro-1 alcynes-1 ne présentent pas d'absorption sélective.

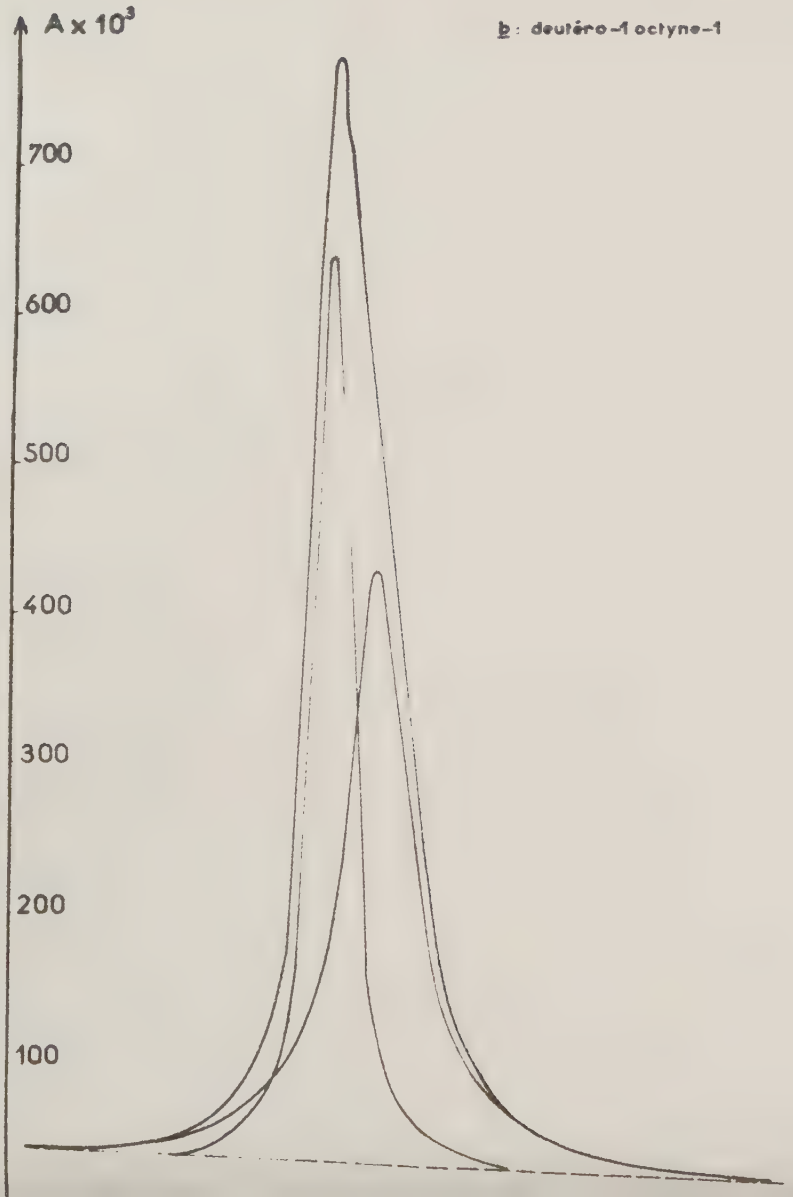
Avec ces solvants la décomposition graphique de la courbe d'absorption expérimentale ne présente pas de difficulté spéciale ; elle donne une bande latérale sensiblement symétrique. La fig. 12 a représente l'absorption de l'octyne-1 dans l'hexane.

On remarquera, d'après les largeurs de bande à mi-hauteur, que l'hexane est, parmi les solvants étudiés, celui où les effets d'environnement du type α sont les plus faibles.

2) les solvants "fortement actifs", dans lesquels interviennent, en plus, de façon notable, des effets du type β : association par pont hydrogène CC—H . . . O. Dans ces solvants, on observe, de façon distincte, après décomposition graphique de la courbe d'absorption, une bande fine correspondant au vibrateur libre, une bande large correspondant au vibrateur "associé" et la bande "parasite" signalée ci-dessus. Par exemple, la fig.13a représente l'absorption de l'octyne-1 dans l'oxyde de butyle.

3) dans le groupe intermédiaire, solvants "moyennement ou faiblement actifs", la situation est plus complexe. Les effets du type β doivent correspondre à des associations plus faibles CC—H... électrons π ou doublet libre de l'halogène. Expérimentalement on observe une bande d'absorption large, en général

Fig :14 Courbes d'absorption de l'octyne à l'état de liquide pur



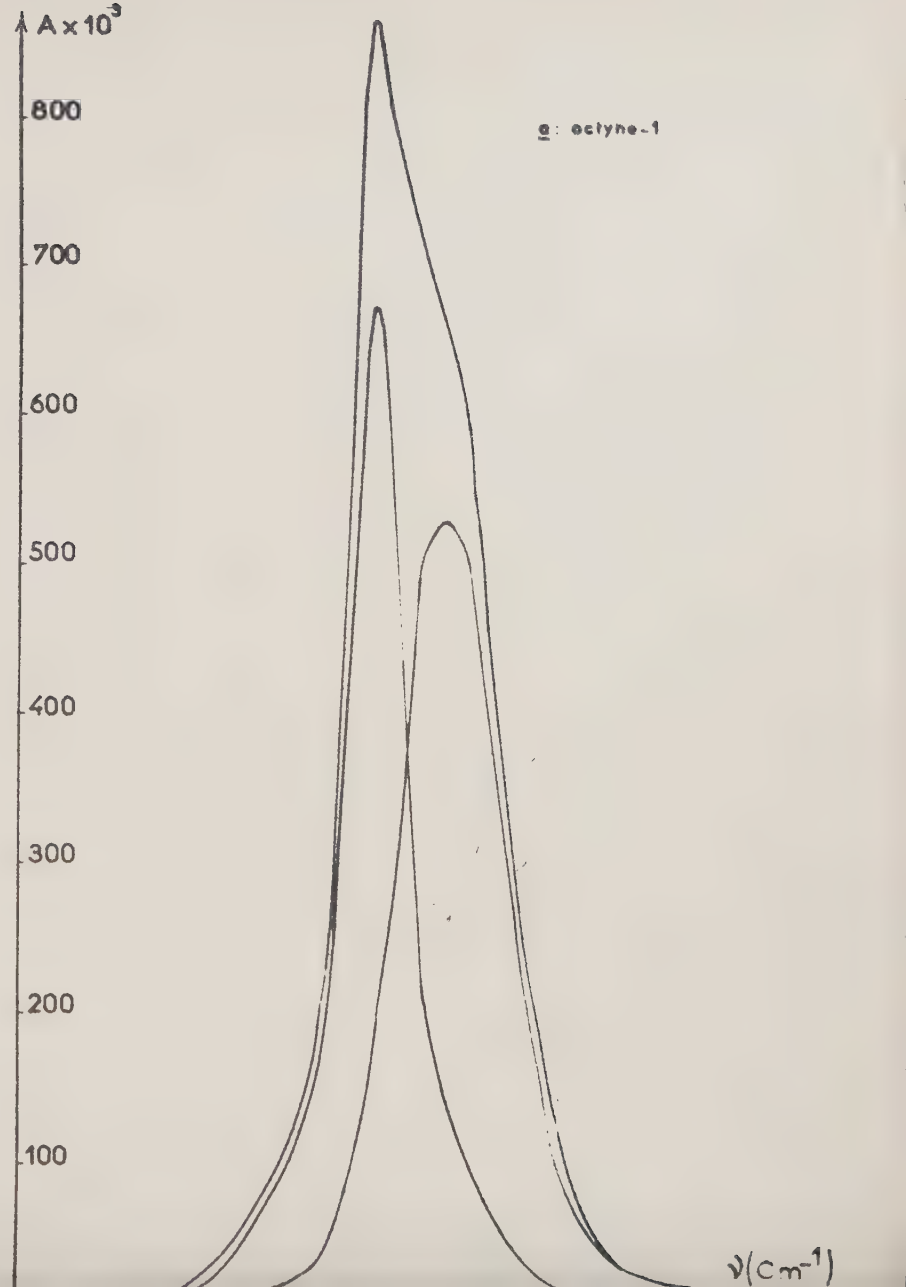


Fig :15 Courbes d'absorption de l'octyne dans l'octyne-2

b: deutéro-1 octyne-1 { $C_\ell = 0,26$ mole/litre ; $d = 1,01 . 10^{-2}$ cm

a : octyne-1 { $C_\ell = 0,33$ mole/litre ; $d = 1,01\ 10^{-2}$ cm

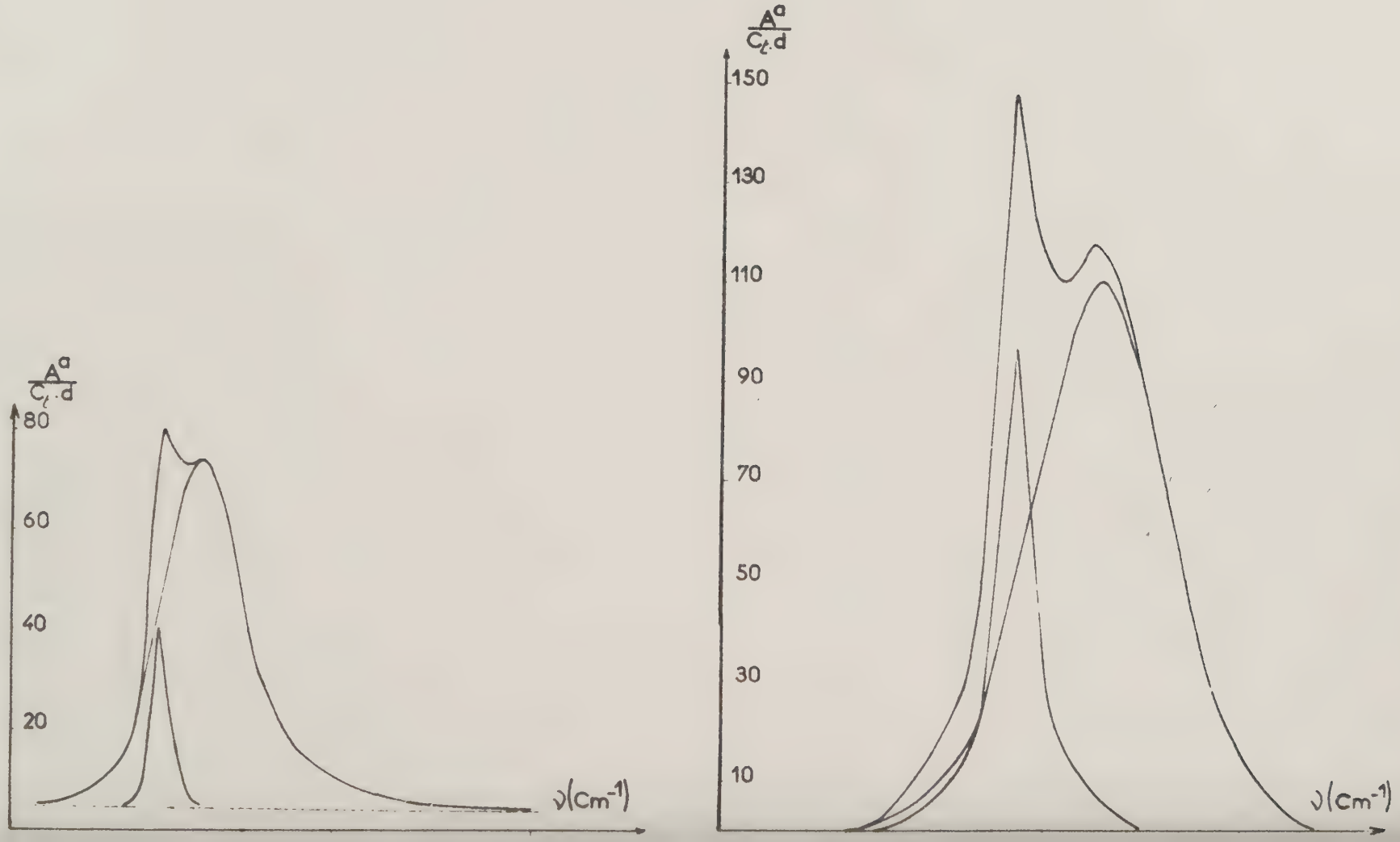
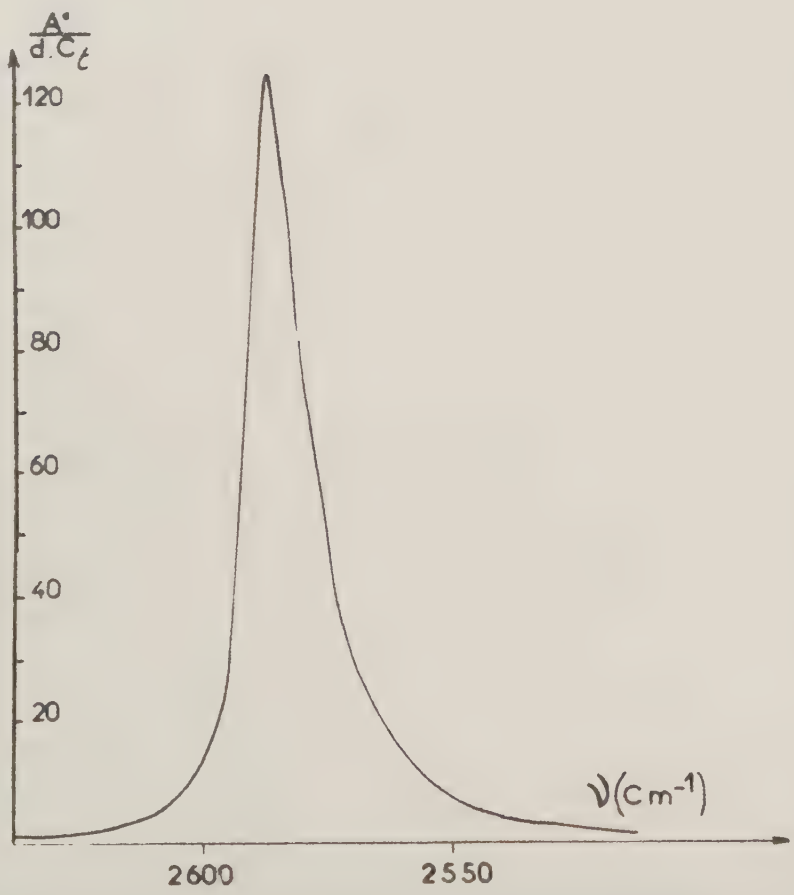
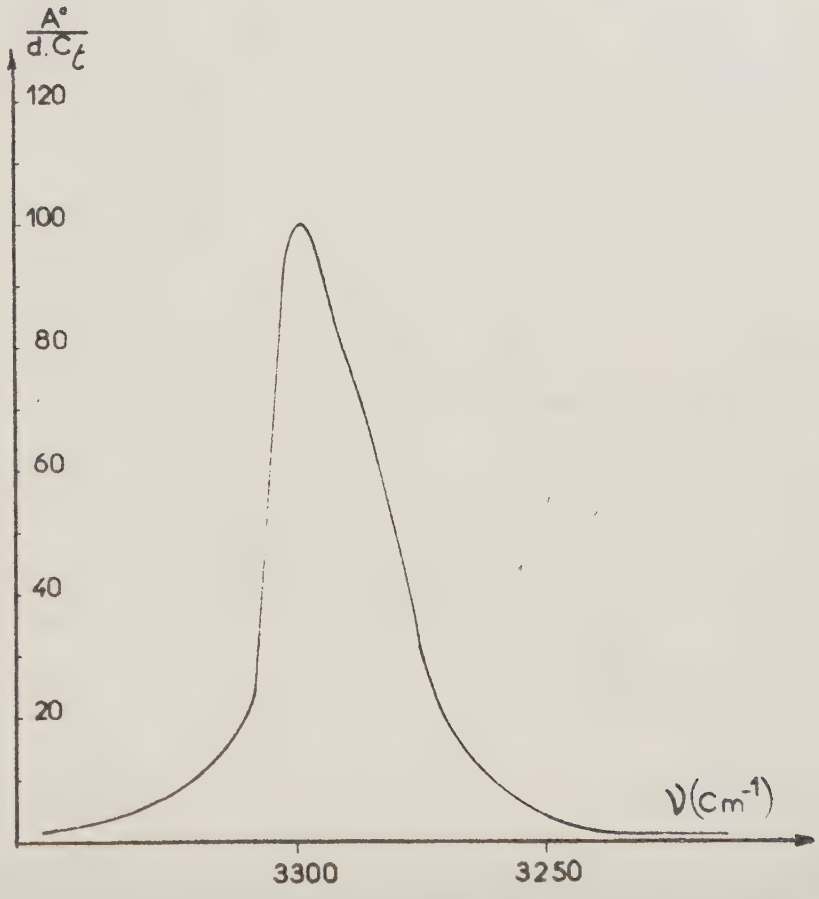


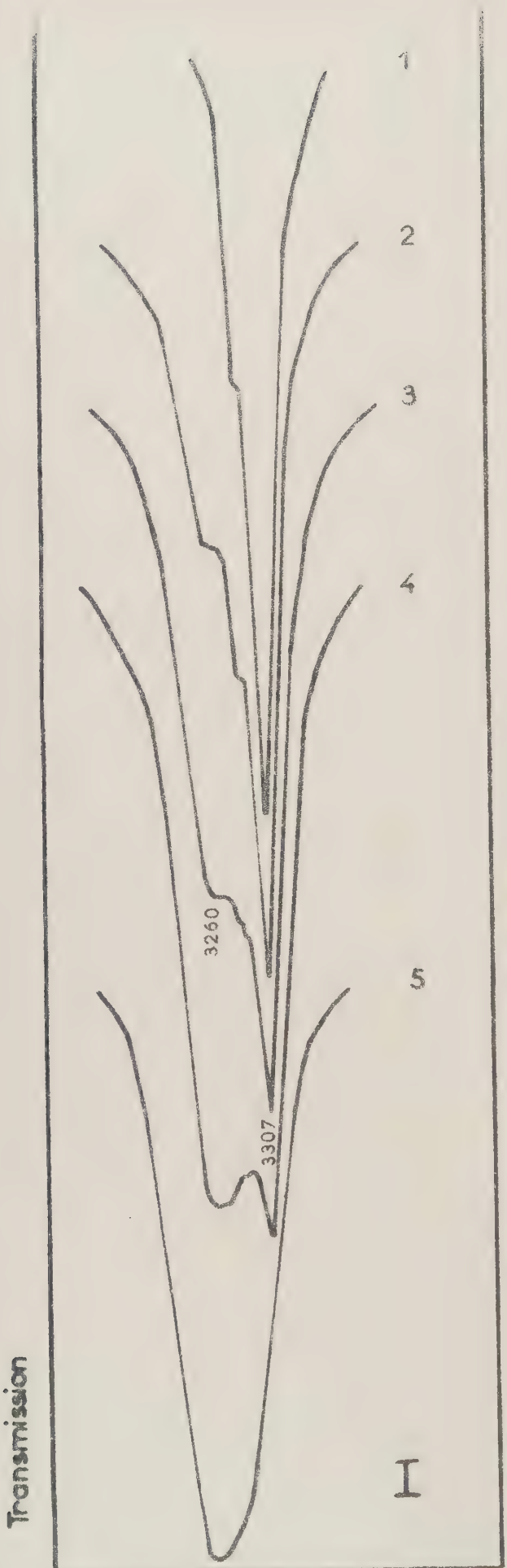
Fig : 16 Courbes d'absorption de l'octyne dans le benzène

b : deutéro-1octyne-1 { C_ℓ=0,258 mole / litre ; d = 1,01 . 10^{-2} cm

a : octyne-1 { C_ℓ = 0,277 mole / litre ; d = 1,01 . 10^{-2} cm






1
2
3
4
5
3260
3307
I
Transmission
3200
3300
3400 Cm⁻¹

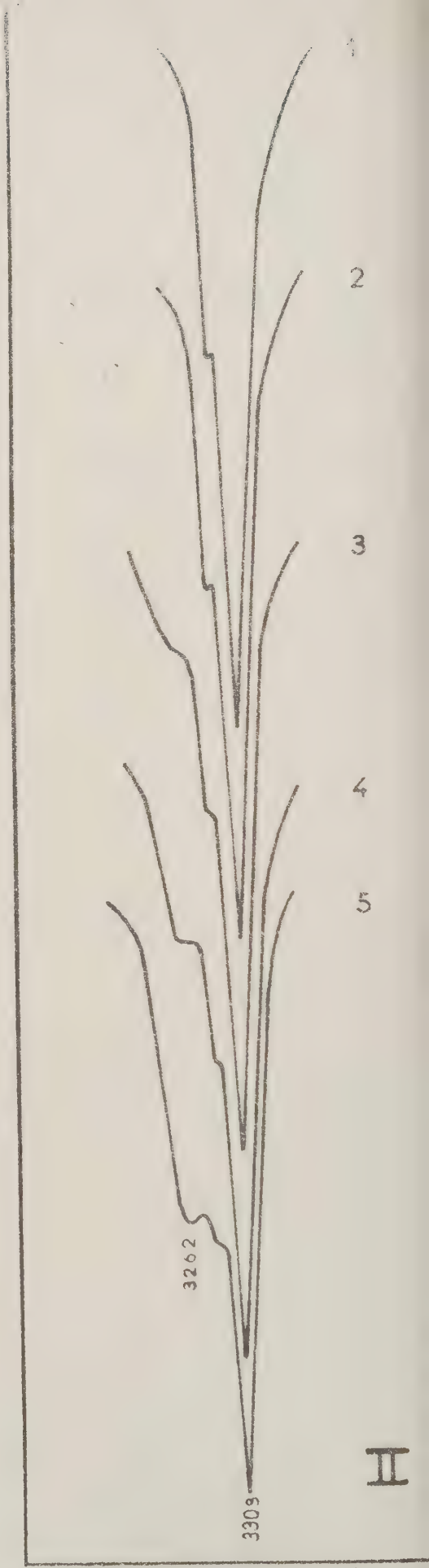

1
2
3
4
5
3262
3309
II
3200
3300
3400 Cm

Fig. 9

Fig 9 I : Absorption en transmittance de l'octyne-1 dans des mélanges tétrachlorure de carbone-oxyde de butyle.

Concentration molaire totale en octyne-1 : C_t = 0,25 mole.l^{-1}

Epaisseur utile de cuve : d = 0,5 mm.

1)	CCl_4	100 %	oxyde de butyle	0 %
2)	-	90	-	10
3)	-	75	-	25
4)	-	50	-	50
5)	-	0	-	100

Fig 9 II : Absorption en transmittance de l'octyne-1 dans des mélanges tétrachlorure de carbone-p-dioxanne.

C_t = 0,25 mole/l^{-1}

d = 0,5 mm.

1)	CCl_4	100 %	p-dioxanne	0 %
2)	-	90	-	10
3)	-	75	-	25
4)	-	50	-	50
5)	-	0	-	100

---

fortement dissymétrique, et dont la décomposition graphique se heurte à de sérieuses difficultés, sauf dans le cas du liquide pur et de l'octyne-2 solvant. Les fig. 14a et 15a donnent le résultat de cette décomposition pour l'octyne-1 liquide pur et pour une solution d'octyne-1 dans l'octyne-2 : on obtient une bande fine correspondant au vibrateur libre et une bande large correspondant essentiellement au vibrateur associé (elle englobe la bande "parasite" signalée ci-dessus).

Lorsque la décomposition graphique n'a pas été faite, les résultats portés dans le tableau se rapportent à la bande complexe prise dans son ensemble. La fig. 16a représente l'absorption de l'octyne-1 en solution dans le benzène.

Les résultats mentionnés ont été vérifiés par la technique des solvants mixtes (124). La fig.9 représente, en transmittance, les spectres de l'octyne-1 dissous dans divers mélanges de tétrachlorure de carbone et d'oxyde de butyle d'une part (fig.9 I), de tétrachlorure de carbone et de p-dioxanne d'autre part (fig.9 II).

$250 \left[\frac{n^2-1}{2n^2+1}\right] \cdot 10^3$

200

100

5

10

15

$\frac{\Delta\nu}{\nu g} \cdot 10^3$

1ℓ 2ℓ 3ℓ 4 5 6 7 8 9ℓ 9d 10ℓ 10c 11ℓ 11c 12ℓ 12c 13ℓ 13c 14ℓ 14c

1. Hexane	8. Acétonitrile
2. Tetrachlorure de carbone	9. Octyne – 1
3. Sulfure de carbone	10. Octyne – 2
4. Chlorobenzène	11. Acétone
5. Bromure d'hexyle	12. p – Dioxanne
6. Benzène	13. Oxyde de butyle
7. Nitrobenzène	14. Oxyde d'ethyle

Fig : 11 Diagramme KBM pour la vibration ν (CC – D) du deutéro–1 octyne–1

La fig. 10 reproduit le "diagramme K.B.M" qui correspond aux résultats du tableau XXI, la signification du numérotage des points représentatifs étant celle précisée dans la dernière colonne du tableau. Sur ce diagramme on constate que :

- en accord avec la relation (I) les points représentatifs (indice $\mathcal{l}$) correspondant au vibrateur libre CC—H se placent au voisinage d'une droite ("droite K.B.M") passant par l'origine et correspondant à une valeur de $D_{\mathcal{l}}$ (avant dernière colonne du tableau) de l'ordre de 30.10^{-3} ($29,2.10^{-3}$ pour CCl_4) ;

- les points (indice c sauf 10c) correspondant aux vibrateurs CC—H...O se trouvent très loin, et sensiblement à la même distance de la droite K.B.M., ce qui indique une liaison par pont hydrogène relativement forte ;

- les points (9d et 10c) correspondant au vibrateur CC—H...doublet π de C≡C (association donneur-donneur et donneur-accepteur acétylénique) tombent dans une région intermédiaire, ce qui traduit une liaison par pont hydrogène plus faible. On notera au passage que la triple liaison acétylénique apparaît comme plus "basique" en position 2 qu'en position 1.

Enfin si l'on considère les solvants pour lesquels la décomposition graphique de la bande d'absorption n'a pas été faite, on peut penser que les positions des points correspondant aux solvants benzéniques et au bromure d'hexyle indiquent une liaison par pont hydrogène faible. Au contraire, la position du point correspondant à l'acétonitrile montre que la liaison pontale CC—H... doublet π de C≡N est plus forte que la liaison pontale CC—H... doublet π de C≡C.

3. VIBRATION DE VALENCE CC—D ; COMPARAISON AVEC LES RESULTATS OBTENUS POUR ν(CC—H).

Les spectres d'absorption infrarouge à l'état liquide des deutéro-1 alcynes-1 à chaîne droite dans différents solvants ont été enregistrés dans la région 2400-2700 cm^{-1}. A l'état gazeux, à la température de 22°5, on n'a pas mis en évidence de complexe d'addition des deutéro-1 alcynes-1, ni avec eux-mêmes, ni avec aucun des solvants considérés.

Les résultats concernant le deutéro-1 octyne-1 sont résumés dans le tableau XXII et les fig. 12b, 13b, 14b,15b et 16b donnent les courbes d'absorption correspondant aux solutions de ce composé dans l'hexane, l'oxyde de butyle, lui-même, l'octyne-2 et le benzène respectivement.

TABLEAU XXII

Influence des solvants sur la fréquence de la vibration ν(CC—D) dans le cas du deutéro-1 octyne-1

Solvant	$\frac{n^2-1}{2n^2+1}\ 10^3$	C_t (mole.ℓ^{-1})	ν(CC—D) cm^{-1}	$\Delta\nu$(CC—D) cm^{-1}	$\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\cdot 10^3$	$\delta\nu_{\frac{1}{2}}$ (cm^{-1})	$D_\ell.10^3$	N°
Hexane	186	0,215	2595,5	13	4,98	5,0	26,8	1ℓ
CCl_4	216	0,270	2593	15,5	5,94	6,9	27,5	2ℓ
CS_2	262	0,230	2589,5	19	7,28	5,9	28,0	3ℓ
C_6H_5Cl	234	0,290	2588,5	20	7,67	9,4	–	4
$C_6H_{11}Br$	210	0,231	2588	20,5	7,86	15,6	–	5
C_6H_6	227	0,258	2588	20,5	7,86	14,4	–	6
$C_6H_5NO_2$	242	0,300	2585,5	23	9,20	18,75	–	7
CH_3CN	174,5	0,284	2578,5	30	11,50	21,4	–	8
D_1Octyne-1	200,8	6,69	2593,5 2584,5	15 24	5,75 9,20	11,25 19,0	29,5 –	9 ℓ 9 d
Octyne-2	204	0,260	2593 2581,5	15,5 27	5,94 10,35	6,6 24,0	29,2 –	10ℓ 10 c

Acétone	179,5	0,258	2595 2572	13,5 36,5	5,17 13,99	– 25,2	28,8 –	11 ℓ 11 c
p-Dioxanne	202	0,330	2593 2566,5	15,5 42	5,94 16,10	– 26,9	29,4 –	12 ℓ 12 c
$(C_4H_9)_2O$	195	0,255	2594 2570	14,5 38,5	5,56 14,76	7,5 29,3	28,5 –	13 ℓ 13 c
$(C_2H_5)_2O$	177	0,246	2595,5 2571,5	13 37	4,98 14,18	8,15 25,4	30,2 –	14 ℓ 14 c

$\nu_g = 2608,5 \pm 1,5\ cm^{-1}$

Mêmes indications que pour le tableau XXI

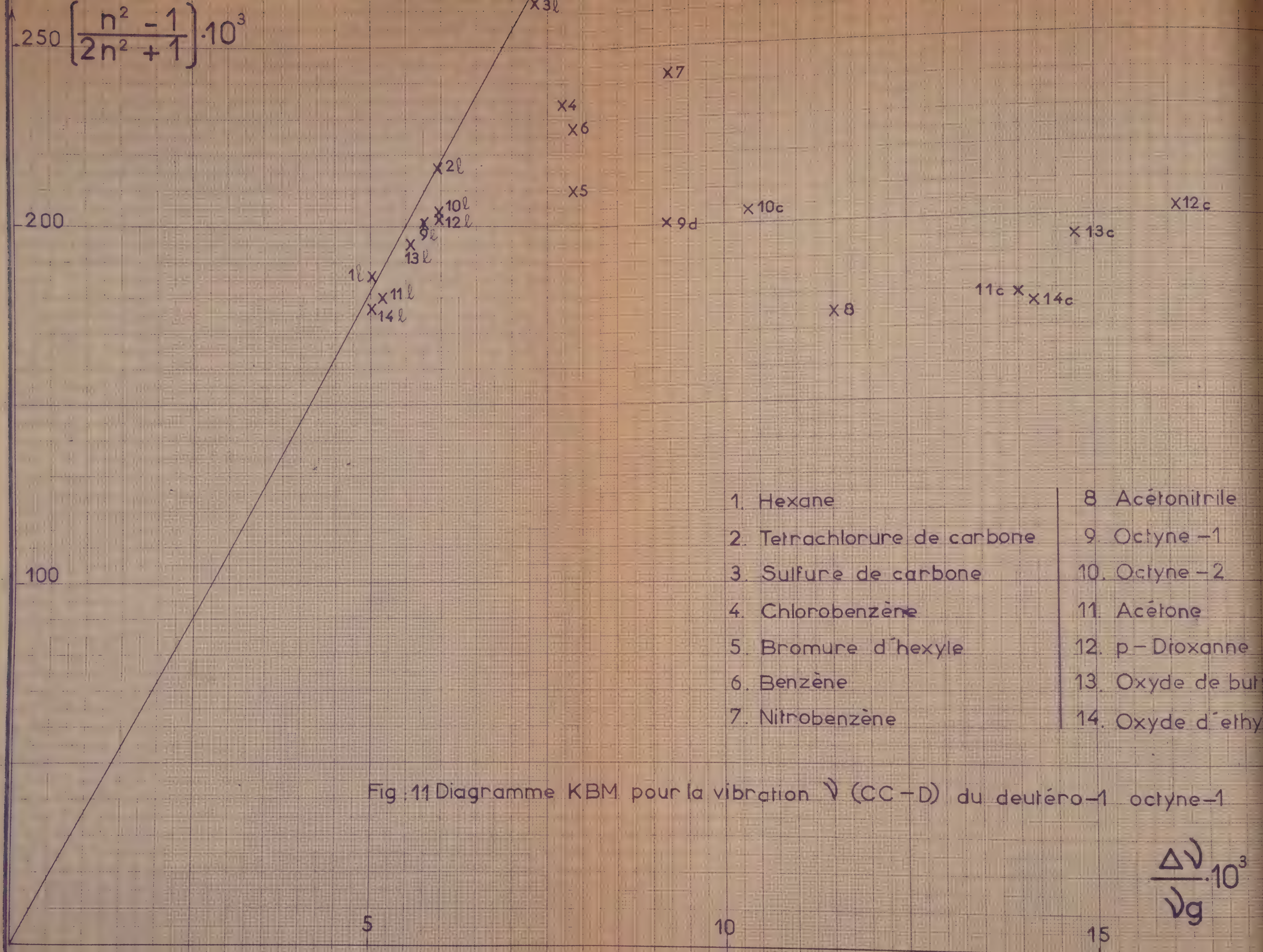


Fig : 11 Diagramme KBM pour la vibration ν (CC – D) du deutéro–1 octyne–1

La fig.11 reproduit le diagramme K.B.M. qui correspond aux résultats du tableau XXII.

Dans leur ensemble ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour l'octyne-1, et ce qui a été dit pour le vibrateur CC—H libre et les différents vibrateurs CC—H perturbés peut être répété pour le vibrateur CC—D libre et les différents vibrateurs CC—D perturbés. En particulier la bande fine et intense correspondant au vibrateur libre CC—D (ν_{max} à 2595,5 cm^{-1} dans l'hexane) est accompagnée d'une petite bande latérale large (ν_{max} à 2581 cm^{-1} dans l'hexane) qui n'est que partiellement due au vibrateur perturbé de l'association donneur-donneur. Signalons que dans la zone 2450-2650 cm^{-1} les alcynes-1 ne présentent pas d'absorption sélective.

Si l'on compare deux vibrateurs CC—H et CC—D homologues, on constate que

- pour les vibrateurs libres, les constantes D_ℓ sont du même ordre de grandeur. Le tableau XXIII donne la valeur du rapport

$$\frac{\left(\frac{\Delta\nu_\ell}{\nu_g}\right)_H}{\left(\frac{\Delta\nu_\ell}{\nu_g}\right)_D} = \frac{(D_\ell)_H}{(D_\ell)_D} \quad \text{où} \quad \Delta\nu_\ell = \nu_g - (\nu_\ell)_s$$

pour différents solvants. La valeur de ce rapport est très légèrement supérieure à 1, ce qui revient à dire que les effets d'environnement du type α sont du même ordre pour les deux vibrateurs CC—H et CC—D libres (très légèrement supérieurs pour le vibrateur hydrogéné) ;

- pour tous les vibrateurs perturbés, on a systématiquement pour chaque couple homologue

$$\Delta = \left[\frac{\nu_s - (\nu_\ell)_s}{\nu_g}\right]_H - \left[\frac{\nu_s - (\nu_\ell)_s}{\nu_g}\right]_D > 0,$$

ν_s : nombre d'ondes du maximum d'absorption en solution du vibrateur perturbé ;

$(\nu_\ell)_s$: nombre d'ondes du maximum d'absorption du vibrateur libre en solution dans le même solvant,

TABLEAU XXIII

Valeurs du rapport $\left(\frac{\Delta\nu_l}{\nu_g}\right)_H \Big/ \left(\frac{\Delta\nu_l}{\nu_g}\right)_D$ pour l'octyne-1 dans différents solvants

Hexane	1,086	Acétone	1,075
CCl_4	1,062	p-dioxanne	1,062
CS_2	1,072	Oxyde de butyle	1,081
Octyne-1	1,045	Oxyde d'éthyle	1,086
Octyne-2	1,062		

TABLEAU XXIV

Valeurs de la quantité $\Delta .10^3$ pour l'octyne-1 dans différents solvants.

1° Vibrateurs pertrubés par liaison pontale avec un doublet acétylénique (9 d et 10 c)

Octyne-1	1,16	Octyne-2	2,21

2° Vibrateurs perturbés par liaison pontale avec un atome d'oxygène (indice c sauf 10 c)

Acétone	4,40	Oxyde de butyle	4,17
Oxyde d'éthyle	4,47	p-dioxanne	4,26

3° Autres vibrateurs :

C_6H_5Cl	0,84	$C_6H_5NO_2$	1,24
$C_6H_{11}Br$	1,08	CH_3CN	1,74
C_6H_6	1,06		

Dans ce dernier cas, $(\nu_l)_s$ n'étant pas connu expérimentalement, on a utilisé la valeur théorique déterminée au moyen de la relation I en prenant $D_l = 30,3$ pour le composé hydrogéné et $D_l = 28,5$ pour le composé deutéré.

ce qui revient à dire que dans tous les cas la liaison pontale CC—H ... est plus forte que la liaison pontale CC—D... homologue.

Le tableau XXIV donne les valeurs de la différence Δ. En règle générale cette différence croît avec la force de la liaison pontale. Pour les vibrateurs perturbés par liaison pontale avec un doublet π acétylénique (vibrateurs 9d et 10c) la différence est petite, voisine de 1 pour l'octyne-1 dans lui-même, de 2 pour l'octyne-1 dans l'octyne-2 solvant ; ces résultats sont en accord avec la remarque ci-dessus sur la variation de la basicité de la triple liaison acétylénique avec sa position dans la chaîne carbonée.

Pour les vibrateurs perturbés par liaison pontale avec un atome d'oxygène (vibrateurs d'indice c, sauf 10c) la différence est nettement plus grande : valeur moyenne 4,30 (les différences, par rapport à cette valeur, présentées par les quatre solvants considérés sont inférieures aux erreurs expérimentales et par suite n'ont pas de signification).

Pour les autres vibrateurs, les valeurs de Δ ne sont pas directement comparables aux précédentes, la décomposition de la bande complexe d'absorption n'ayant pas été faite, mais elles restent en gros comparables entre elles et par suite elles donnent une indication relative sur la force des liaisons par pont hydrogène correspondantes ; cette indication est en accord avec celle déduite de la position des points représentatifs sur les diagrammes K.B.M.

II. DETERMINATION DES CONSTANTES D'ASSOCIATION MOLECULAIRE DES ALCYNES-1 ET DES DEUTERO-1 ALCYNES-1 AVEC DIFFERENTS ACCEPTEURS DE PROTON

1. PRINCIPE DE LA METHODE

Un "donneur" de proton X et un "accepteur" de proton Y étant en solution dans un solvant inerte S, un complexe Z d'association moléculaire entre X et Y peut se former. Cette formation satisfait à la réaction d'équilibre suivante, en supposant le complexe du type 1-1 :

$$X + Y \rightleftharpoons Z$$

La loi d'action des masses conduit à la relation

$$\frac{a_z}{a_x \cdot a_y} = K_a$$

(a_x , a_y , a_z : activités des différents constituants).

Pour des solutions diluées et dans la mesure où tous les constituants se comportent de façon idéale* la relation s'écrit

$$\frac{C_z}{C_x \cdot C_y} = K_a \cdot V_o^{-1} = K$$

V_o : volume molaire du solvant

C : concentration molaire

En général on utilise comme unité de volume le litre.

---

* ce qui est certainement faux au toute rigueur et ne peut constituer qu'une approximation permettant de simplifier les calculs.

La spectroscopie d'absorption infrarouge, permettant d'atteindre expérimentalement les concentrations C, a été utilisée pour la détermination de la constante K de l'équilibre de formation de divers complexes d'association entre molécules identiques ou différentes (103,107,124b,126,133).

Dans l'étude des complexes d'association donnés par les alcynes-1 ou les deutéro-1 alcynes-1 nous avons utilisé la méthode suivante :

11. Association donneur-donneur (autoassociation)

On a les équilibres suivants :

$$M_1 + M_1 \rightleftharpoons M_2$$

$$M_2 + M_1 \rightleftharpoons M_3$$

$$\vdots$$

équivalents à

$2M_1 \rightleftharpoons M_2$	K_2	$C_2 = K_2 C_1^2$
$3M_1 \rightleftharpoons M_3$	K_3	$C_3 = K_3 C_1^3$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

où C_1 , C_2 , C_3 ... sont les concentrations molaires vraies en monomère, dimère, trimère .... à l'équilibre.

Si on pose

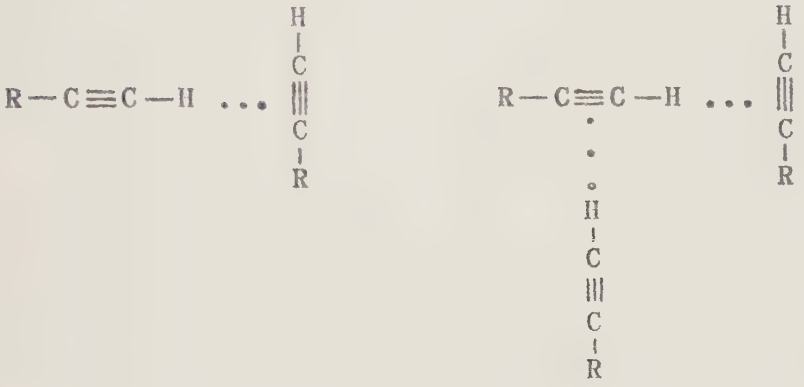
C_t = concentration molaire totale en donneur, c'est à dire concentration molaire correspondant à la masse de donneur mise en solution,

C_l = concentration molaire en vibrateur CC—H libre,

C_p = concentration molaire en vibrateur CC—H perturbé, c'est à dire engagé dans la formation d'un complexe d'autoassociation,

on a $C_t = C_l + C_p$

En attribuant aux complexes formés les structures



correspondant à la formation d'une liaison pontale par intervention d'une orbitale π de la liaison acétylénique,

on a

$$C_t = C_1 + 2C_2 + 3C_3 + \ldots$$

soit $$C_t = C_1 + 2K_2C_1^2 + 3K_3C_1^3 + \ldots$$

$$C_l = C_1 + C_2 + C_3 + \ldots$$

soit $$C_l = C_1 + K_2C_1^2 + K_3C_1^3 + \ldots$$

$$C_p = C_2 + 2C_3 + \ldots$$

soit $$C_p = K_2C_1^2 + 2K_3C_1^3 + \ldots$$

L'inversion de la série qui exprime C_ℓ en fonction de C_1 donne *

$$C_1 = C_\ell - 2K_2C_\ell^2 + (8K_2^2 - 3K_3)\,C_\ell^3 + \ldots.$$

d'où
$$\begin{cases} C_\ell = C_t - K_2C_t^2 + 2(2K_2^2 - K_3)\,C_t^3 + \ldots. \\ C_p = K_2C_t^2 - 2(2K_2^2 - K_3)\,C_t^3 + \ldots. \end{cases}$$

Par ailleurs, on a de façon générale, quel que soit $\bar{\nu}$,

$$A_t(\nu) - A_o(\nu) = A_\ell(\nu) + A_p(\nu)$$

ou encore
$$\frac{A_t(\nu) - A_o(\nu)}{d} = \varepsilon_\ell(\nu)\,C_\ell + \varepsilon_p(\nu)C_p$$

A_t : absorbance totale

A_ℓ : absorbance due au vibrateur libre,

A_p : absorbance due au vibrateur perturbé,

A_o : éventuellement, absorbance de toute autre origine (fond continu, bande parasite),

$\varepsilon_\ell(\nu)$: coefficient molaire d'extinction correspondant au vibrateur libre,

$\varepsilon_p(\nu)$: coefficient molaire d'extinction correspondant au vibrateur perturbé,

d : épaisseur du milieu absorbant.

---

* L'inversion est faite par la méthode classique :

on pose $C_1 = C_t + \alpha\,C_t^2 + \beta\,C_t^3 + \ldots$

et porte cette expression dans la série donnant C_t en fonction de C_1 ; il suffit ensuite d'identifier les deux membres de l'égalité ainsi obtenue pour avoir les expressions de α , β .... en fonction des constantes d'équilibres.

Tenant compte des expressions obtenues ci-dessus pour C_ℓ et C_p on peut écrire, que les deux bandes $A_\ell(\nu)$ et $A_p(\nu)$ soient séparées ou que la décomposition graphique ait été faite :

$$(1)\quad \frac{A_\ell(\nu)}{d.C_t} = \varepsilon_\ell(\nu)\left[1 - K_2C_t + 2(2K_2^2 - K_3)\,C_t^2 + \dots\right]$$

$$(2)\quad \frac{A_p(\nu)}{d.C_t} = \varepsilon_p(\nu)\left[K_2C_t - 2(2K_2^2 - K_3)\,C_t^2 + \dots\right]$$

Si on trace la courbe $\dfrac{A_\ell(\nu)}{d.\,C_t}$ en fonction de C_t

pour un nombre d'ondes ν_1 et si on l'extrapole jusqu'à $C_t = 0$,

l'abscisse à l'origine donne $\varepsilon_\ell(\nu_1)$

la pente à l'origine donne $-K_2 \cdot \varepsilon_\ell(\nu_1)$, d'où K_2

la courbure à l'origine donne $4(2K_2^2 - K_3)\varepsilon_\ell(\nu_1)$, d'où K_3.

En pratique pour avoir une précision suffisante on appliquera la relation pour ν_1 égal au nombre d'ondes du maximum d'absorption du vibrateur libre. Il sera exceptionnel de pouvoir utiliser le terme donnant la courbure à l'origine mais son expression montre que l'intervention de trimères ne peut que diminuer la courbure à l'origine.

La courbe $\dfrac{A_p(\nu)}{d.C_t}$ en fonction de C_t , tracée pour un nombre d'ondes ν_2 , passe par l'origine, en ce point

la tangente est $K_2 \cdot \varepsilon_p(\nu_2)$, d'où $\varepsilon_p(\nu_2)$

la courbure $-4\,(2K_2^2 - K_3)\,\varepsilon_p(\nu_2)$

Ici encore on prendra pour ν_2 la valeur correspondant au maximum d'absorption du vibrateur perturbé. En fait cette courbe

ne sera utilisable que si l'absorption est suffisante, c'est à dire si K_2 n'est pas trop faible.

Remarques : 1) Les calculs ci-dessus sont généraux dans le cas de "polymères" linéaires. On les transposera facilement aux cas de "polymères" cycliques.

2) Pour la détermination seule de $\varepsilon_\ell(\nu_1)$ il n'est pas nécessaire de faire la décomposition en

$$\frac{A_\ell(\nu)}{d.C_t} \quad \text{et} \quad \frac{A_p(\nu)}{d.C_t}$$

de la courbe d'absorption totale ; en effet la courbe

$$\frac{A_t(\nu) - A_o(\nu)}{d.C_t}$$

a pour ordonnée à l'origine $\varepsilon_\ell(\nu)$
et pour tangente à l'origine $-\left[\varepsilon_\ell(\nu) - \varepsilon_p(\nu)\right].K_2$

3) Si la décomposition graphique n'est pas possible, la détermination de K_2 sera en général impossible, mais on peut penser qu'un tel cas correspond à une autoassociation très faible et par suite négligeable en première approximation.

12. Association donneur-donneur et donneur-accepteur

121. Exposé de la méthode

En se bornant à la formation, d'une part, de dimère, d'autre part, de complexe du type 1-1 avec l'accepteur *

$$R - C{\equiv}C - H \ldots Y$$

---

* Autrement dit on suppose que les concentrations en trimère ...., d'une part, en complexe d'un type autre que 1-1, d'autre part, sont négligeables.

on a les équilibres suivants :

$$2M_1 \rightleftharpoons M_2 \qquad K_2 \qquad C_2 = K_2 . C_1^2$$

$$M_1 + Y \rightleftharpoons M_1Y \qquad K_c \qquad C_c = K_c\ C_1\ C_a$$

C_a : concentration molaire vraie en accepteur

C_c : concentration molaire en complexe d'association

} à l'équilibre

C_T : concentration molaire totale en accepteur, c'est à dire correspondant à la masse d'accepteur mise en solution, on a

$$\begin{cases} C_t = C_l + C_p + C_c \\ C_T = C_a + C_c \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} C_l = C_1 + C_2 = C_1 + K_2\ C_1^2 \\ C_p = \quad C_2 = \quad K_2\ C_1^2 \end{cases}$$

soit

$$C_t = C_1 + 2C_2 + C_c$$

$$\text{d'où} \begin{cases} C_t = C_1 + 2K_2C_1^2 + K_c\ C_1\ C_a \\ C_T = C_a\ (1 + K_c C_1) \end{cases}$$

Ces deux dernières relations définissent implicitement C_1 et C_a en fonction de C_t et C_T . A priori les expressions explicites doivent être de la forme :

$$\begin{cases} C_1 = \quad \alpha C_t + \beta C_t^2 + \gamma C_t^3 + \dots \\ C_a = C_T + a C_t + b C_t^2 + c C_t^3 + \dots \end{cases}$$

Par identification on trouve

$$\alpha = \frac{1}{1 + K_c . C_T} \qquad \beta = \frac{K_c^2 . C_T - 2K_2}{(1 + K_c\ C_T)^3}$$

$$\gamma = - \frac{1}{(1 + K_c . C_T)^5} \left[4K_2 (2K_c^2 C_T - 2K_2) + K_c^3 C_T (1 - K_c . C_T) \right]$$

$$a = - \frac{K_c . C_T}{(1 + K_c . C_T)} \qquad b = K_c . C_t \frac{K_c + 2 K_2}{(1 + K_c . C_T)^3}$$

ce qui donne finalement pour C_ℓ , C_p et C_c en fonction de C_t et C_T les expressions suivantes :

$$C_\ell = \alpha C_t + (\beta + K_2 \alpha^2) C_t^2 + (\gamma + 2K_2 \alpha \beta) C_t^3 + \ldots$$

$$C_p = K_2 \alpha^2 C_t^2 + 2K_2 \alpha \beta C_t^3 + \ldots$$

$$C_c = (1 - \alpha) C_t - (\beta - 2K_2 \alpha^2) C_t^2 - (\gamma + 4K_2 \alpha \beta) C_t^3 + \ldots$$

Par ailleurs, on a de façon générale, quelque soit ν :

$$A_t(\nu) - A_o(\nu) = A_\ell(\nu) + A_p(\nu) + A_c(\nu)$$

ou encore $$\frac{A_t(\nu) - A_o(\nu)}{d} = \varepsilon_\ell(\nu) C_\ell + \varepsilon_p(\nu) C_p + \varepsilon_c(\nu) C_c .$$

A_c : absorbance due au vibrateur engagé dans la formation du complexe donneur-accepteur,

$\varepsilon_c(\nu)$: coefficient molaire d'extinction correspondant à ce vibrateur.

$$\frac{A_l(\nu)}{d.C_t} = \varepsilon_l(\nu)\left[\frac{1}{1+K_cC_T} + \frac{K_cC_T(K_2+K_c)-K_2}{(1+K_cC_T)^3}C_t\right.$$

$$\left. - \frac{K_c^3C_T(1-K_cC_T)-2K_2(2K_2-2K_2K_cC_T-3K_c^2C_T+K_c^3C_T^2)}{(1+K_cC_T)^5}C_t^2+\cdots\right] \quad (3)$$

$$\frac{A_r(\nu)}{d.C_t} = \varepsilon_r(\nu)\left[\frac{K_2(1+K_cC_T)}{(1+K_cC_T)^3}C_t\right.$$

$$\left. + \frac{2K_2(1+K_cC_T)(K_c^2C_T-2K_2)}{(1+K_cC_T)^5}C_t^2+\cdots\right] \quad (4)$$

$$\frac{A_c(\nu)}{d.C_t} = \varepsilon_c(\nu)\left\{\frac{K_cC_T}{1+K_cC_T} - \frac{K_cC_T(2K_2+K_c)}{(1+K_cC_T)^3}C_t\right.$$

$$\left. - \frac{K_cC_T}{(1+K_cC_T)^5}\left[K_c^2(1-K_cC_T)+4K_2(K_c-K_c^2C_T+2K_2)\right]C_t^2+\cdots\right\} \quad (5)$$

Tenant compte des expressions obtenues ci-dessus pour C_ℓ , C_p et C_c en fonction de C_T et C_t , on a finalement :

(cf.page ci-contre)

Ces relations sont absolument générales :

- elles se réduisent bien aux relations (1) et (2) en l'absence d'accepteur ($C_T = 0$) ;
- dans le cas où il n'y a pas d'autoassociation il suffit de faire $K_2 = 0$.

Si on trace la courbe $\frac{A_\ell(\nu)}{d \cdot C_t}$ en fonction de C_t pour C_T constante et $\nu = \nu_1$, et si on l'extrapole jusqu'à $C_t = 0$ l'abscisse à l'origine est

$$a_1 = \varepsilon_\ell(\nu_1) \frac{1}{1 + K_c.C_T}$$

la pente à l'origine

$$p_1 = \varepsilon_\ell(\nu_1) \frac{K_c \cdot C_T (K_2 + K_c) - K_2}{(1 + K_c T)^3}$$

En pratique pour avoir une précision suffisante on appliquera la relation (3) pour ν_1 égal à la fréquence du maximum d'absorption du vibrateur libre.

De même si l'on trace la courbe $\frac{A_c(\nu)}{d \cdot C_t}$ en fonction de C_t pour C_T constante et $\nu = \nu_c$ et si on l'extrapole jusqu'à $C_t = 0$

l'abscisse à l'origine est

$$a_3 = \varepsilon_c(\nu_c) \frac{K_c \cdot C_T}{1 + K_c \cdot C_T}$$

la pente à l'origine

$$p_3 = -\varepsilon_c(\nu_c) \frac{K_c \cdot C_T (2K_2 + K_c)}{(1 + K_c C_T)^3}$$

Ici encore pour avoir une précision suffisante on appliquera la relation (5) pour ν_c égal à la fréquence du maximum d'absorption du vibrateur engagé dans la formation du complexe d'association avec l'accepteur.

La détermination sur les courbes extrapolées de a_1, p_1, a_3 et p_3 permet théoriquement de calculer les quatre quantités

$$\varepsilon_\ell(\nu_1), \quad \varepsilon_c(\nu_c), \quad K_2 \text{ et } K_c$$

Ces valeurs étant connues, il est possible de calculer les termes de courbure des fonctions (3) et (5) et, par suite, de vérifier la validité des extrapolations effectuées.

En général on fera au préalable l'étude de l'autoassociation seule dans le solvant S, d'où les valeurs de $\varepsilon_\ell(\nu_1)$ et K_2 dans ce solvant. Si on admet que K_2 conserve la même valeur dans le solvant binaire S + Y la situation se simplifie : la connaissance de a_1 et p_1 permet de déterminer $\varepsilon_\ell(\nu_1)$ et K_c*,

ou simplement K_c par $\dfrac{p_1}{a_1} = \dfrac{K_c \, C_T \, (K_2 + K_c) - K_2}{(1 + K_c . C_T)^2}$

Les relations 1 à 5 ont été écrites avec les absorbances absolues. Elles sont également valables avec les absorbances apparentes et seront normalement utilisées ainsi ; on passera ensuite des coefficients molaires d'extinction apparents aux coefficients molaires d'extinction vrais au moyen des facteurs de Ramsay (104).

122 Discussion

L'ordonnée à l'origine a_1 de $\dfrac{A_\ell(\nu_1)}{d \, . \, C_t}$ fonction de C_t, formule (3), est :

---

* la valeur de $\varepsilon_\ell(\nu_1)$ sera en général légèrement différente dans les solvants S et S + Y par suite des effets de solvant du type α.

- pour C_T = constante, une fonction décroissante de K_c dont la variation est d'autant plus rapide que K_c est plus petit ;
- pour K_c = constante, une fonction décroissante de C_T dont la variation est d'autant plus rapide que C_T est plus petit.

Dans les deux cas la courbe représentative de a_1 est un arc d'hyperbole équilatère. On peut considérer que la rapidité de variation de a_1 avec K_c ou C_T est satisfaisante dans l'intervalle

$$0 \qquad \text{à} \qquad 1 \text{ env. pour } K_c \; C_T.$$

En ce qui concerne la pente p_1 de la tangente à l'origine de $\dfrac{A_\ell(\nu_1)}{\text{d. } C_t}$ fonction de C_t, formule (3), on a :

a) à concentration C_T = constante,

$$\frac{\partial p_1}{\partial K_c} = \frac{C_T}{(1 + K_c\, C_T)^4} \qquad (K_c + 2K_2)(2 - C_T\, K_c)$$

donc p_1 est une fonction croissante de K_c dans l'intervalle *.

$$0 \quad \text{à} \quad \frac{2}{C_T}$$

Pour $K_c = \dfrac{2}{C_T}$ cette fonction passe par un maximum très applati dont la valeur est

$$\frac{1}{27}\, \mathcal{E}_\ell(\nu_1)\, \left(K_2 + \frac{4}{C_T}\right)$$

Pour $K_c = \dfrac{1}{C_T}$, on a $p_1 = \dfrac{1}{8}\, \mathcal{E}_\ell(\nu_1)\, K_c$.

---

* pour $K_c = 0$ on a bien $p_1 = -K_2 \cdot \mathcal{E}_\ell(\nu_1)$.

Au point de vue algébrique la fonction p_1 passe par par un minimum pour

$$K_c = - 2 K_2$$

la valeur de ce minimum étant

$$- \frac{K_2}{(1 - 2 K_2 C_T)^2} \quad \mathcal{E}_\ell(\nu_1) \ .$$

Dans l'intervalle de variation (0 à $\frac{2}{C_T}$) de K_c la courbe représentative de p_1 possède un point d'inflexion pour une valeur de K_c voisine de (*)

$$K_c = \frac{1}{C_T} - K_2 \qquad (6)$$

Pour cette valeur de K_c on a

$$p_1' = \frac{1 - 2 K_2 C_T}{C_T (2 - K_2 C_T)^3} \quad \mathcal{E}_\ell(\nu_1) \ ;$$

au voisinage de cette valeur de K_c la variation de p_1 en fonction de K_c est pratiquement linéaire, avec

$$\frac{\partial p_1}{\partial K_c} = \frac{(1 + K_2 C_T)^2}{(2 - K_2 C_T)^4}$$

---

* l'abscisse exacte du point d'inflexion est un peu inférieure à cette valeur de K_c d'après le calcul de $\frac{\partial^2 p_1}{\partial K_c^2}$.

et la rapidité de variation de p_1 est maximale.

b) pour K_c = constante ,

$$\frac{\partial p_1}{\partial C_T} = \frac{K_c}{(1 + K_c\ C_T)^4} \left[4\ K_2 + K_c - 2\ K_c\ C_T\ (K_2 + K_c) \right]$$

p_1 est une fonction de C_T qui passe par un maximum applati pour

$$C_T'' = \frac{4\ K_2 + K_c}{2\ K_c\ (K_2 + K_c)} \qquad (7)$$

la valeur de ce maximum est

$$p_1'' = \frac{4}{27}\ \mathcal{E}_\ell(\nu_1)\ \frac{(K_2 + K_c)^3}{(2\ K_2 + K_c)^2}$$

$$\frac{\partial p_1''}{\partial K_c} = \frac{4}{27}\ \mathcal{E}_\ell(\nu_1)\ \frac{(K_2 + K_c)^2\ (4K_2 + K_c)}{(2\ K_2 + K_c)^3}$$

p_1'' est une fonction croissante de K_c. Pour K_2 petit devant K_c , p_1'' est sensiblement proportionnel à K_c .

En conclusion, on a intérêt à adopter pour C_T une valeur voisine de la valeur C_T'' définie par (7) de façon à avoir pour p_1 la valeur maximale. D'autre part, pour avoir une variation rapide de p_1 avec K_c on a intérêt à adopter pour C_T une valeur voisine de

la valeur $C_T^{'}$ définie par (6)

$$C_T^{'} = \frac{1}{K_2 + K_c} \qquad (6)$$

Remarquons que pour $K_2 < 1/4\ K_c$, ce qui sera habituellement le cas, on a

$$C_T^{''} < C_T^{'} \quad .$$

En pratique, on adoptera pour C_T une valeur comprise entre $C_T^{''}$ et $C_T^{'}$, cette valeur devant de plus être compatible avec l'hypothèse faite de solution étendue en accepteur. Cette dernière condition pourra conduire à adopter pour C_T une valeur inférieure à $C_T^{''}$.

Une détermination préliminaire donnera une première valeur approchée de K_c et, en général, il ne sera pas nécessaire d'aller au delà de la deuxième valeur approchée de K_c .

Cette discussion revient à définir la zone d'utilisation optimale de la surface

$$\frac{p_1}{\mathcal{E}_l(\nu_1)} = ft\ (K_c\ ,\ C_T)$$

Remarques : 1) Les résultats de la méthode exposée au § 12 sont généraux dans le cadre des hypothèses précisées au début.

2) Cette méthode revient à faire les déterminations d'absorbance à C_T = constante. On pourrait de même opérer à concentration C_{ℓ} constante et C_T variable. Les calculs, plus compliqués, se conduisent de la même façon en posant

$$C_1 = (C_1)_o + \alpha C_T + \beta C_T^2 + \ldots$$

$$C_a = \quad\quad a C_T + b C_T^2 + \ldots$$

$(C_1)_o$, concentration en monomère pour $C_T = 0$ étant définie par :

$$\frac{A_\ell\ (\nu_1)}{d} = \varepsilon_\ell(\nu_1)\ \left[(C_1)_o\ + K_2\ (C_1)_o^2\right]$$

De plus on peut faire remarquer que, dans les conditions d'application de cette méthode, l'hypothèse faite de concentrations négligeables pour des complexes d'un type autre que 1-1 peut être sérieusement mise en doute, pour les faibles concentrations en ~~donneur~~ accepteur, avec des accepteurs tels que le dioxanne par exemple*.

3) Si la décomposition graphique de la courbe $A_\ell(\nu)$ n'est pas possible la meilleure solution pour déterminer K_c est la suivante :

- étude préalable de l'autoassociation, d'où les valeurs de K_2 et de $\varepsilon_\ell(\nu_1)$ dans le solvant S.
- appliquer la méthode décrite ci-dessus (C_T = constante) et la méthode C_ℓ = constante successivement, en utilisant les courbes

$$\frac{A_\ell(\nu) - A_o(\nu)}{d.\ C_\ell}$$ dans le premier cas

$$\frac{A_\ell(\nu) - A_o(\nu)}{d.\ C_T}$$ dans le second

pour $\nu = \nu_\ell$, nombre d'ondes du maximum de la courbe <u>totale</u> d'absorption.

Si ν_ℓ est suffisamment voisin de ν_1 on peut prendre $\varepsilon_\ell(\nu_\ell) \# \varepsilon_\ell(\nu_1)$; on montre alors facilement que l'ordonnée et la pente à l'origine de la première courbe et la pente à l'origine de la seconde permettent de déterminer K_c .

---

* La concentration en dimère du type 2-1 est un infiniment petit du second ordre par rapport à C_ℓ pour $C_\ell \longrightarrow 0$, mais un infiniment petit du premier ordre par rapport à C_T pour $C_T \longrightarrow 0$.

13. Technique et précision des déterminations

On a utilisé le spectromètre infrarouge double faisceau Unicam SP 100 à prisme et réseau mentionné précédemment. L'appareil donne les enregistrements en transmittance ; l'exactitude est estimée à ± 0,5 % dans la zone 20-60 % de transmittance.

L'autoassociation de l'alcyne-1 a d'abord été étudiée ; utilisant la relation (1) on a obtenu

$$K_2 = - \frac{p_1}{a_1}$$

et $\varepsilon_\ell(\nu_1) = a_1$ coefficient molaire d'extinction de la vibration libre ν(CC—H) de l'alcyne dans le solvant S pour des concentrations infiniment petites.

On a ensuite étudié l'association de l'alcyne-1 avec quelques accepteurs de proton pour lesquels la décomposition graphique de la courbe totale d'absorption est possible. Conservant la valeur trouvée ci-dessus pour K_2 , on a calculé K_c en utilisant la relation

$$\frac{p_1}{a_1} = \frac{K_c\, C_T\, (K_2 + K_c) - K_2}{(1 + K_c\, C_T)^2}$$

Jusqu'à des épaisseurs de 3 mm on a utilisé des cuves à épaisseur variable. Pour des épaisseurs plus grandes on a utilisé des cuves à épaisseur fixe. Dans le premier cas l'épaisseur d est mesurée par la méthode interférencielle, dans le deuxième cas l'épaisseur de la "cale" d'espacement des fenêtres de la cuve est mesurée au moyen d'un micromètre. Dans les deux cas l'erreur commise sur d est négligeable.

La mesure des concentrations C_ℓ et C_T est faite uniquement par pesée, le volume de la solution étant déterminé par mesure de sa masse volumique ; par suite les concentrations sont connues avec une erreur négligeable.

Dans la détermination de K_c la concentration C_T est effectivement ajustée à une valeur constante dans toutes les expériences d'une même série à mieux que 1 % près.

La seule erreur expérimentale importante est celle commise dans la mesure de l'absorbance A^a_t (ν_1). L'épaisseur d et la concentration C_t sont toujours choisies de telle sorte que la transmittance T^a_t (ν_1) conserve très sensiblement la même valeur dans toutes les expériences d'une même série, par suite l'erreur de calibrage sur T^a_t (ν_1) est toujours la même et, de ce fait, n'intervient pas dans les déterminations de K_2 et de K_c.

L'écart de reproductibilité δT d'une mesure de T, pour un maximum d'absorption, est

$$\delta T = \pm 0{,}2.10^{-2} \quad (\pm 0{,}2\ \%) \text{ env.}$$

La reproductibilité d'une mesure de A s'en déduit facilement :

$$A = -\log T$$

$$A + \delta A = -\log (T + \delta T) = -\log T - \log \left(1 + \frac{\delta T}{T}\right)$$

$$\delta A = -\log \left(1 + \frac{\delta T}{T}\right) = -0{,}4343 \operatorname{Log} \left(1 + \frac{\delta T}{T}\right)$$

$$\frac{\delta A}{A} \sim -0{,}4343 \quad \frac{\delta T}{T}$$

$$\text{d'où} \qquad \frac{\delta A}{A} = 0{,}4343 \quad \frac{\delta T}{T \log T}$$

$$\text{soit pour } T = 0{,}37^* \qquad \frac{\delta A}{A} \sim \pm \frac{1}{200}$$

La précision avec laquelle est finalement obtenue K_2 ou K_c est une question de cas d'espèce. Elle dépend de la précision

---

* La fonction valeur absolue de T log T passe par un maximum applati pour $T = \frac{1}{e} \sim 0{,}37$.

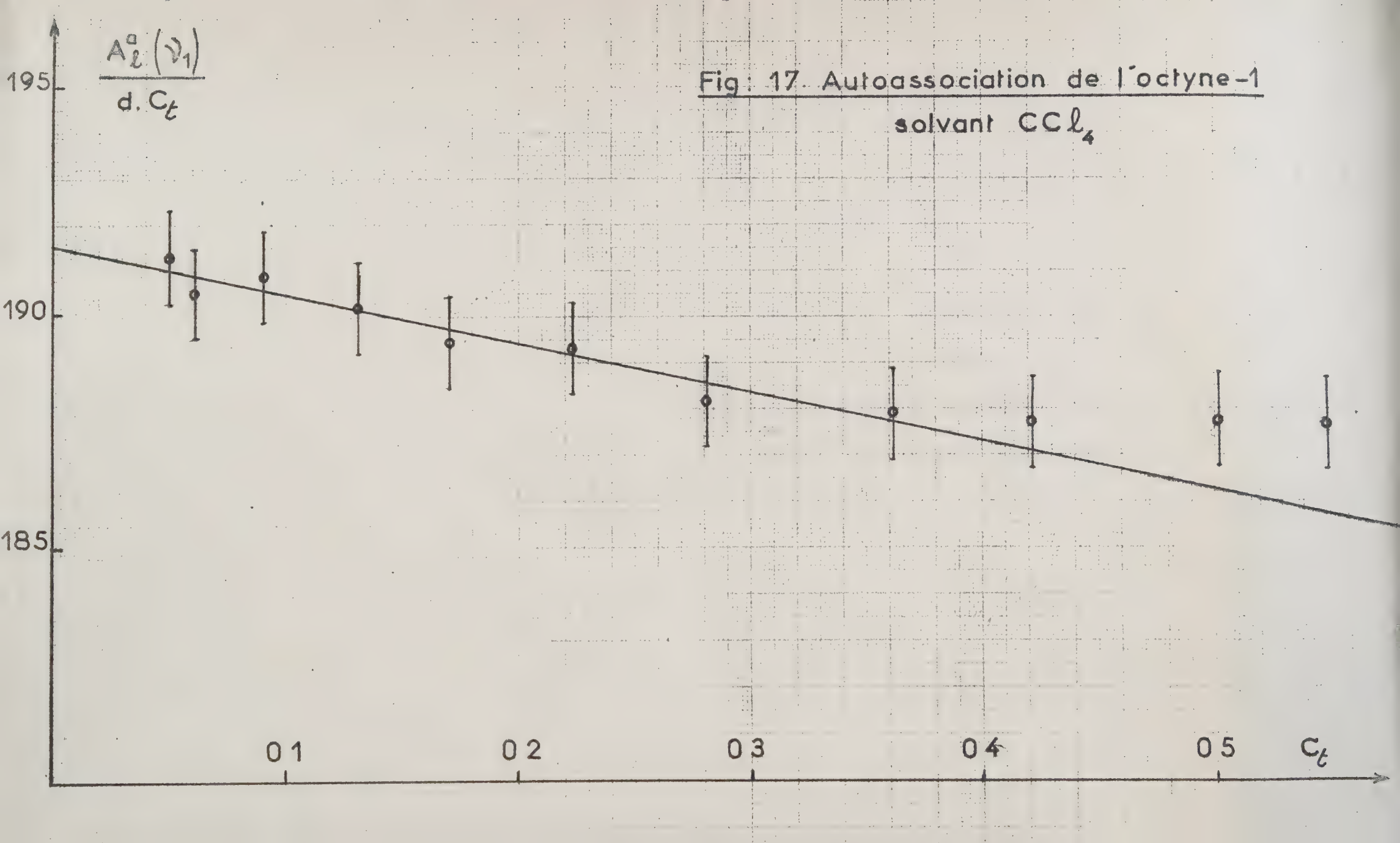


Fig : 17. Autoassociation de l'octyne-1

solvant $CC\ell_4$

avec laquelle la décomposition graphique des courbes d'absorption a été faite, si nécessaire. Elle dépend également de l'extrapolation et plus spécialement du tracé de la tangente à l'origine sur la courbe extrapolée ; à ce sujet le calcul de la courbure à l'origine fournit un renseignement appréciable.

Enfin, ainsi qu'il ressort de la discussion ci-dessus, le choix de la valeur de C_T influe notablement sur la précision avec laquelle est déterminé K_c.

2. AUTOASSOCIATION DES ALCYNES-1 ET DES DEUTERO-1 ALCYNES-1 A CHAINE DROITE.

Toutes les déterminations ont été faites dans le tétrachlorure de carbone à la température de 22°5.

Les coefficients molaires d'extinction $\mathcal{E}$ sont exprimés en $mole^{-1}.\ell.cm^{-1}$, les constantes d'équilibre K en $mole^{-1}.\ell$.

21. Alcyne-1

La bande complète d'absorption est comparable à celle que l'on obtient avec l'hexane comme solvant (fig. 12a).

Les résultats concernant l'octyne-1 sont représentés sur la fig.17.La courbe $\frac{A^a_\ell(\nu_1)}{d.C_t}$, relation (1), étant assimilée à une droite au voisinage de $C_t = 0$ on en déduit :

$$\begin{cases} a_1 = 191,5 \pm 0,5 \\ -\frac{p_1}{a_1} = (5,6 \pm 0,6)\ 10^{-2} \end{cases}$$

d'où

$$\begin{cases} K_2 = -\frac{p_1}{a_1}\ (5,6 \pm 0,6)\ 10^{-2} \\ \mathcal{E}^a_\ell(\nu_1) = 191,5 \pm 3 \quad \text{et} \quad \mathcal{E}_\ell(\nu_1) = 199 \pm 4. \end{cases}$$

Les erreurs indiquées pour a_1 et $\frac{p_1}{a_1}$ sont uniquement celles dues à l'imprécision de l'extrapolation graphique.

La marge d'erreur indiquée pour $\mathcal{E}_\ell^a(\nu_1)$, et par suite pour $\mathcal{E}_\ell(\nu_1)$, est liée à l'erreur commise dans la mesure absolue de la transmittance avec le spectromètre.

Comme on l'a déjà fait remarquer cette erreur absolue n'intervient pas pour le rapport $\frac{p_1}{a_1}$, donc pour K_2, si toutes les mesures sont faites à transmittance sensiblement constante.

Aux valeurs indiquées pour a_1 et p_1 correspond une courbure à l'origine $\sim + 4{,}8$ en faisant abstraction de K_3.

On peut avoir une valeur approchée, à priori par excès, de K_3 en supposant que l'enthalpie libre de formation du trimère suivant

$$M_2 + M_1 \rightleftharpoons M_3$$

est égale à l'enthalpie libre de formation du dimère. On trouve alors facilement

$$K_3 = K_2^2$$

On voit que dans cette hypothèse la courbure calculée ci-dessus est divisée par 2.

De toutes façons la courbure à l'origine est suffisamment petite pour justifier l'assimilation à une droite de la courbe $\frac{A_\ell^a(\nu_1)}{d.C_t}$ dans l'intervalle de concentration 0 à 0,3 mole/litre.

Si on trace la courbe $\frac{A^a(\nu_2')}{d.C_t}$ correspondant au maximum de la bande d'absorption latérale (ν_2' nombre d'ondes du maximum de cette bande) on constate que l'on est bien en présence d'une fonction croissante de C_t, mais qui ne s'annule pas pour $C_t = 0$ comme le veut la relation (2). On en conclut que cette bande latérale n'est due que partiellement au vibrateur perturbé par autoassociation. Effectivement on la retrouve dans l'absorption

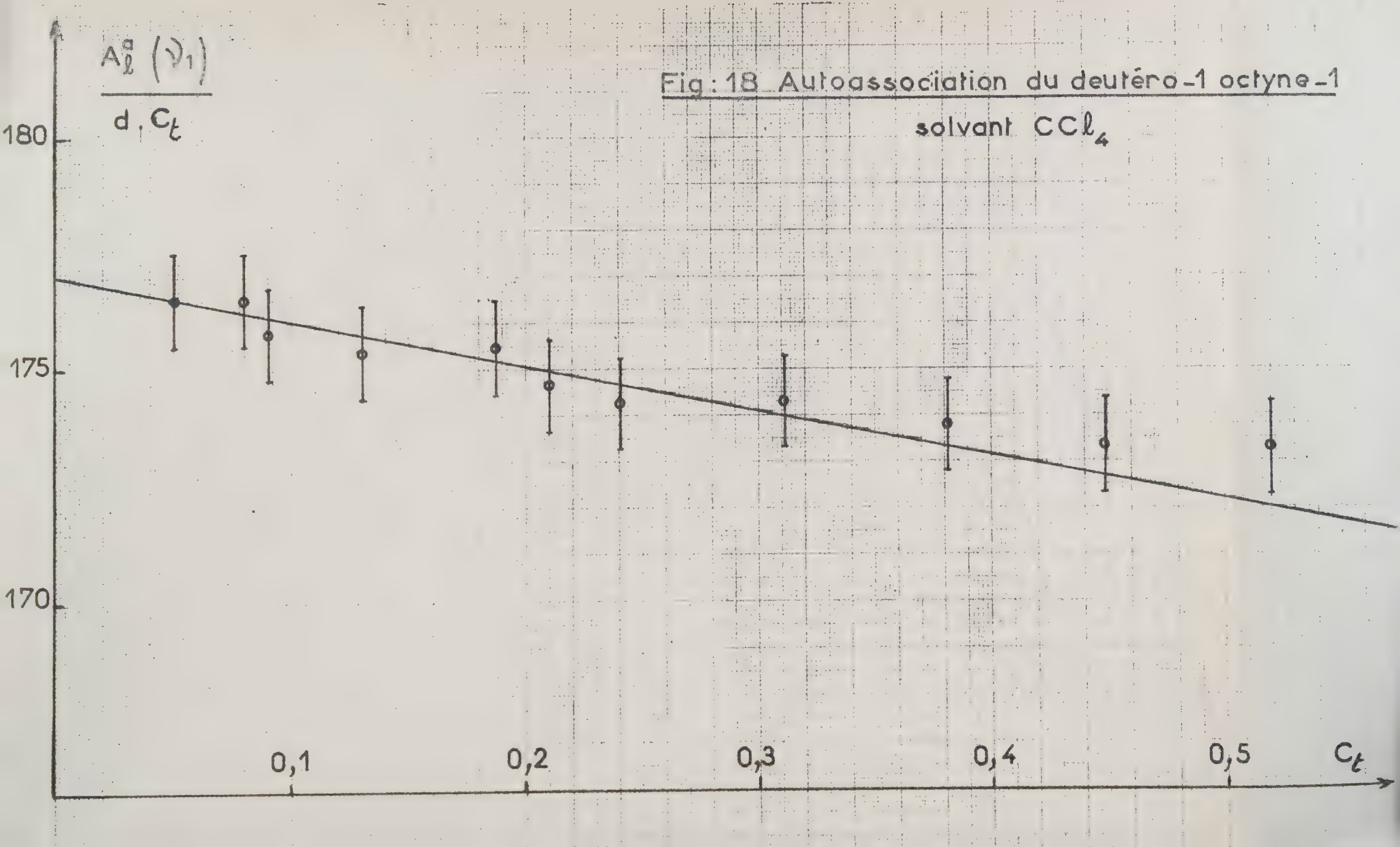
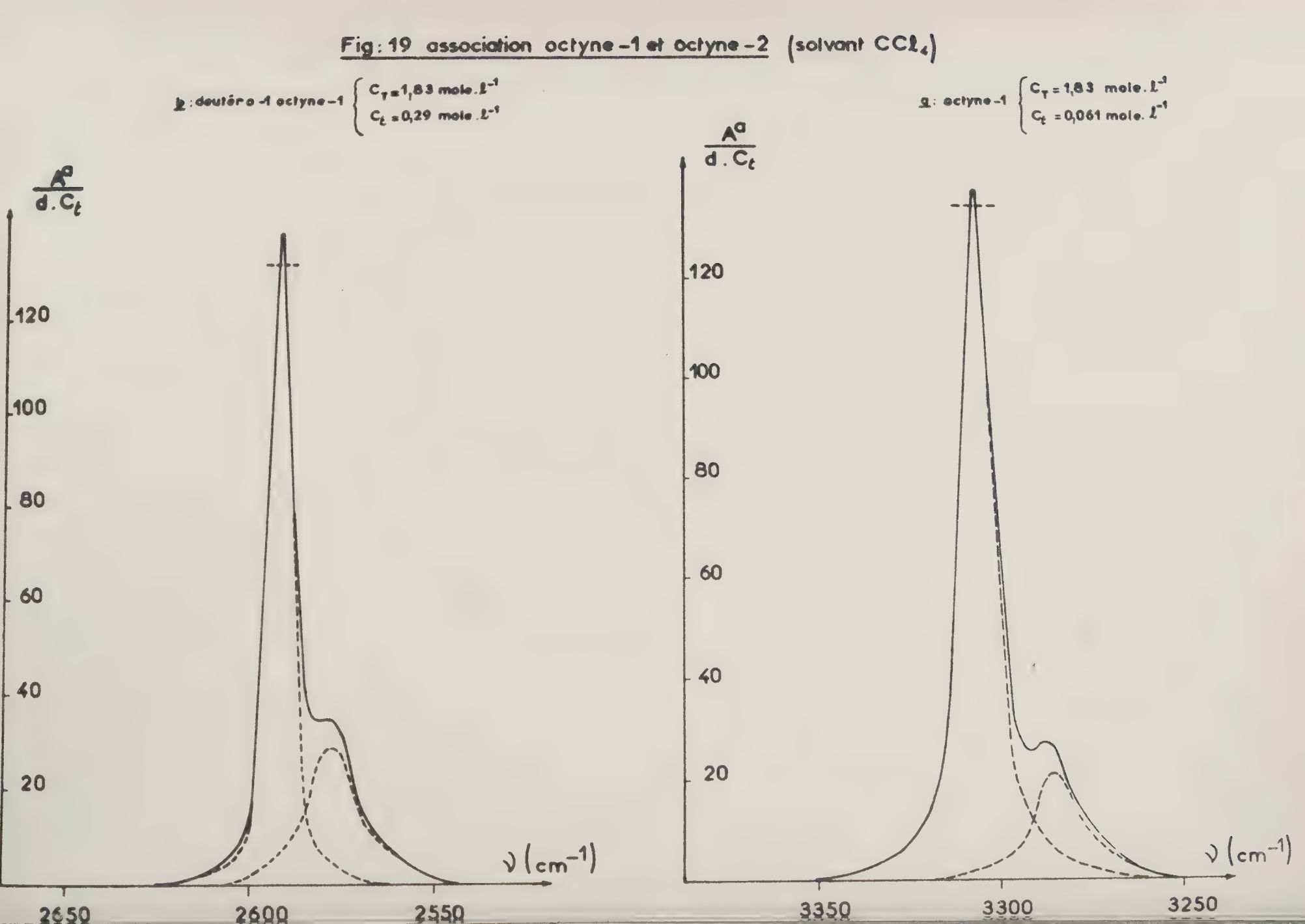


Fig : 18 Autoassociation du deutéro-1 octyne-1

solvant CCl_4

Fig : 19 association octyne-1 et octyne-2 (solvant CCl_4)



du composé à l'état gazeux.

22. Deutéro-1 alcyne-1

La bande complète d'absorption est comparable à celle que l'on obtient avec l'hexane comme solvant (fig. 12 b).

Les résultats concernant le deutéro-1 octyne-1 sont représentés sur la fig. 18. On en déduit comme ci-dessus :

$$\begin{cases} a_1 = 177 \pm 0,5 \\ -\dfrac{p_1}{a_1} = (5,0 \pm 0,5)\ 10^{-2} \end{cases}$$

d'où

$$\begin{cases} K_2 = (5,0 \pm 0,5)\ 10^{-2} \\ \varepsilon^a_{\ell}(\nu_1) = 177 \pm 3 \quad \text{et} \quad \varepsilon_{\ell}(\nu_1) = 186 \pm 4 \end{cases}$$

A ces valeurs de a_1 et p_1 correspond une courbure à l'origine $\sim$ + 3,8 en faisant abstraction de K_3.

Comme pour l'octyne-1 on constate que la bande latérale d'absorption n'est que partiellement due au vibrateur perturbé par autoassociation.

Ces résultats montrent que l'autoassociation des alcynes-1 à chaîne droite est très faible ; aussi leurs propriétés physiques n'en sont pas altérées de façon notable.

Signalons de plus que cette autoassociation a été confirmée :

- par les études d'absorption de résonance magnétique nucléaire haute résolution : accroissement important de la valeur du déplacement chimique de l'hydrogène acétylénique vrai lorsque la dilution augmente (134) ;

- par la modification de l'aspect de la bande d'absorption IR du liquide pur lorsque l'on abaisse la température (82).

3. ASSOCIATION DES ALCYNES-1 ET DES DEUTERO-1 ALCYNES-1 A CHAINE DROITE AVEC QUELQUES ACCEPTEURS DE PROTON .

Toutes les déterminations ont été faites dans le tétrachlorure de carbone (solvant S) à la température de 22°5. Toutes les constantes K sont exprimées en mole$^{-1}\ell$.

31. Octyne-2 accepteur

Les figures 19a et 19b donnent les courbes d'absorption

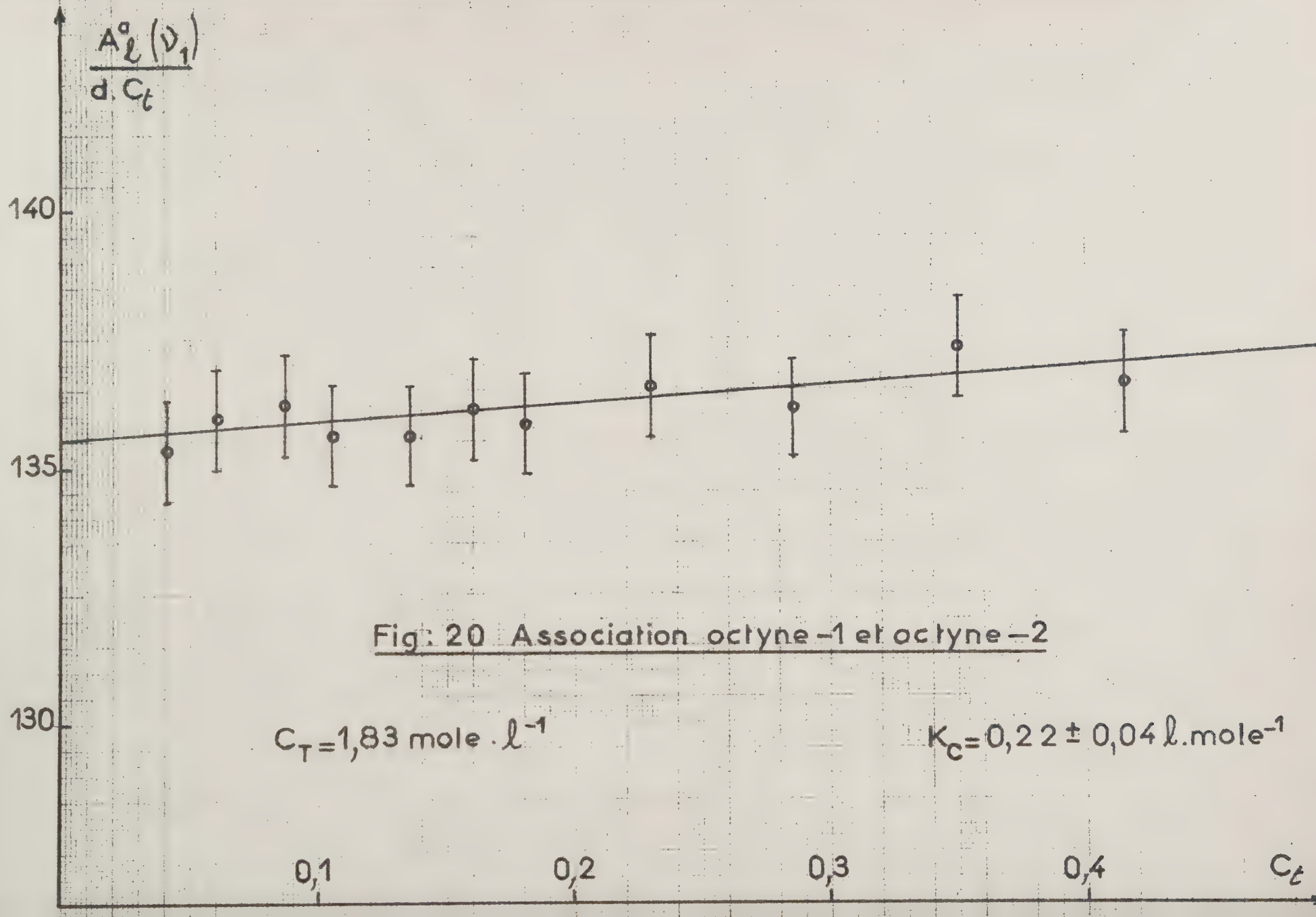


Fig: 20 Association octyne-1 et octyne-2

$C_T = 1,83$ mole $.\ell^{-1}$

$K_C = 0,22 \pm 0,04\ \ell.\text{mole}^{-1}$

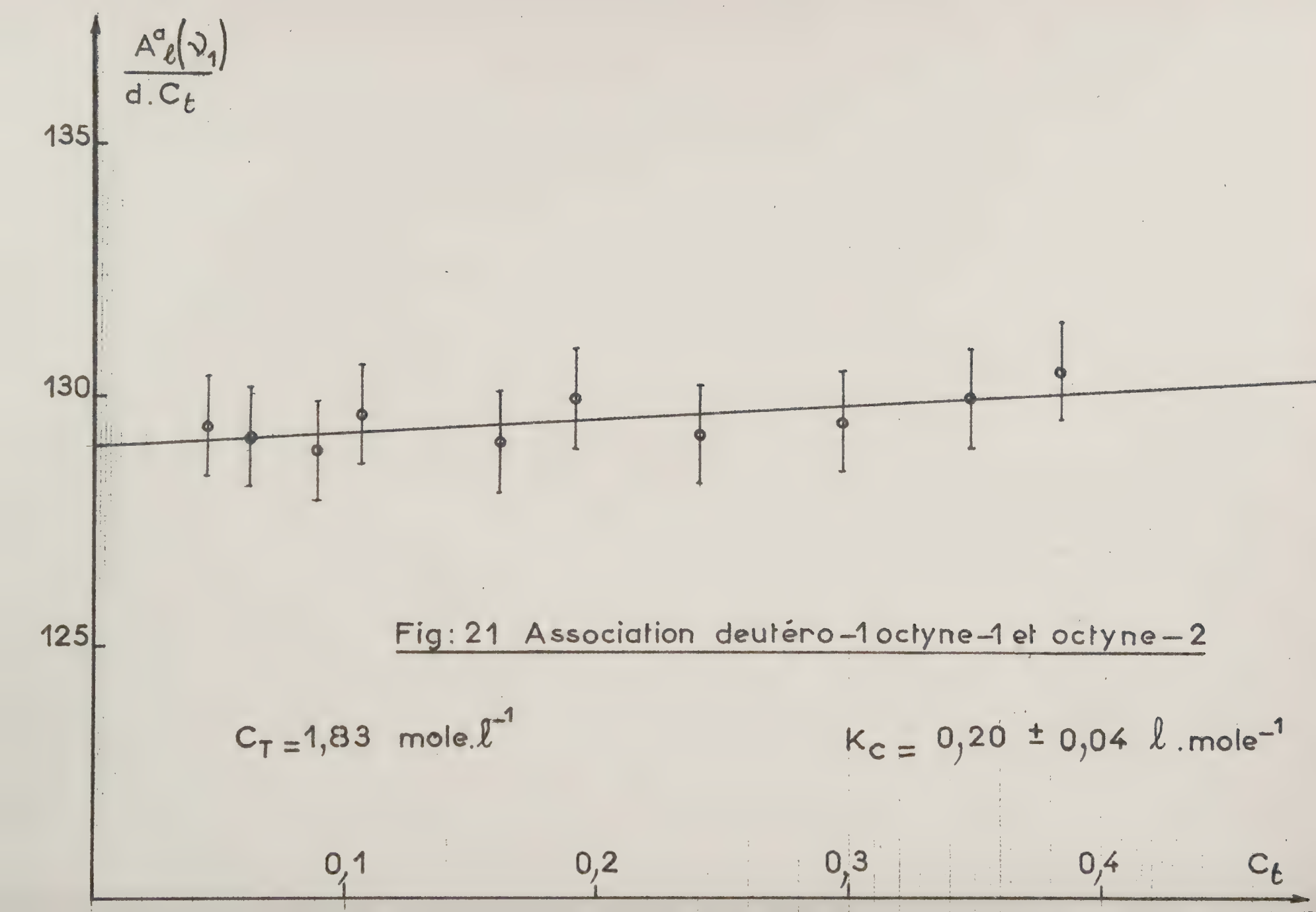
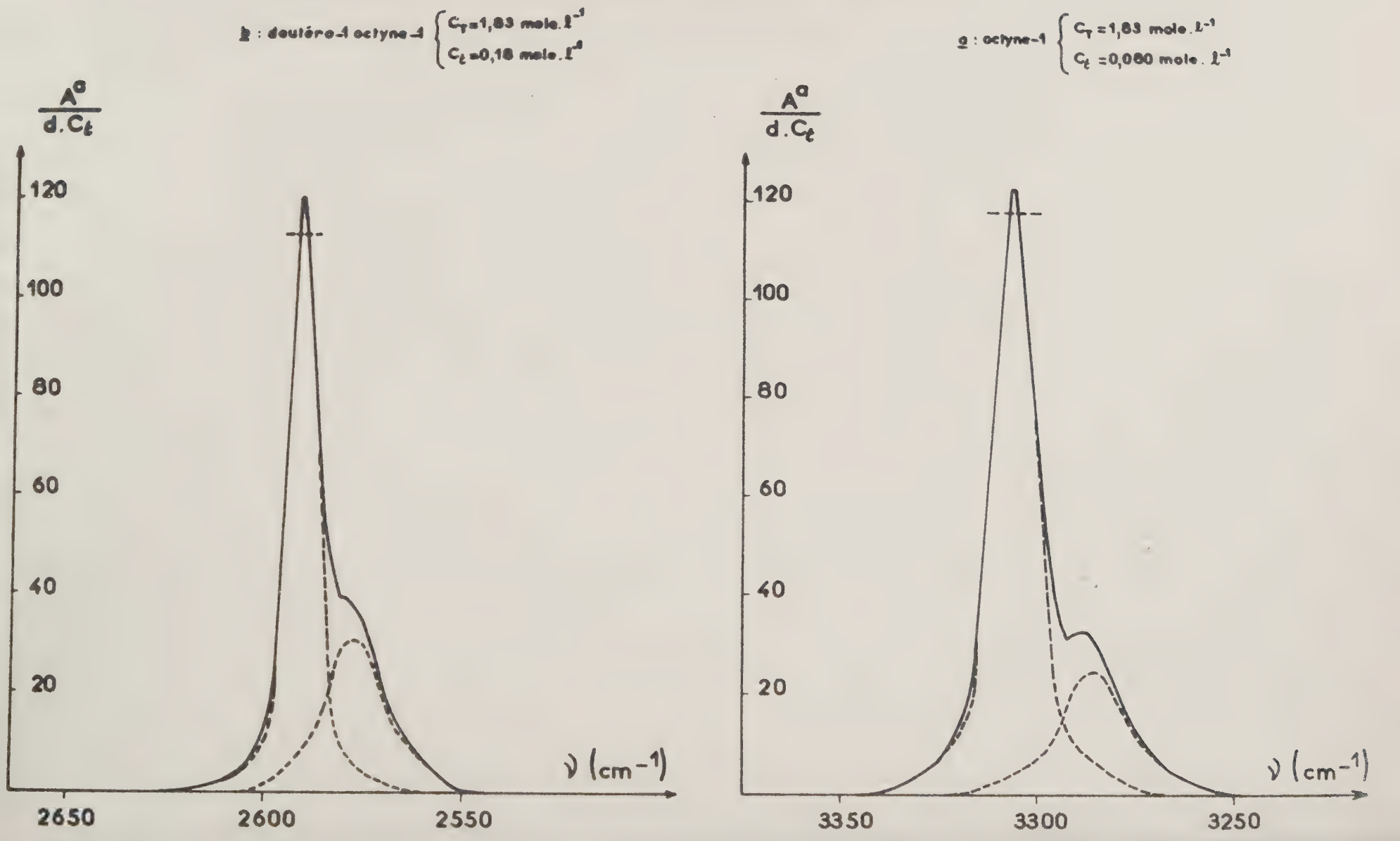


Fig: 21 Association deutéro-1 octyne-1 et octyne-2

$C_T = 1,83$ mole.ℓ^{-1}

$K_C = 0,20 \pm 0,04$ ℓ.mole^{-1}

Fig : 22 association octyne-1 et acétonitrile (solvant CCl_4)



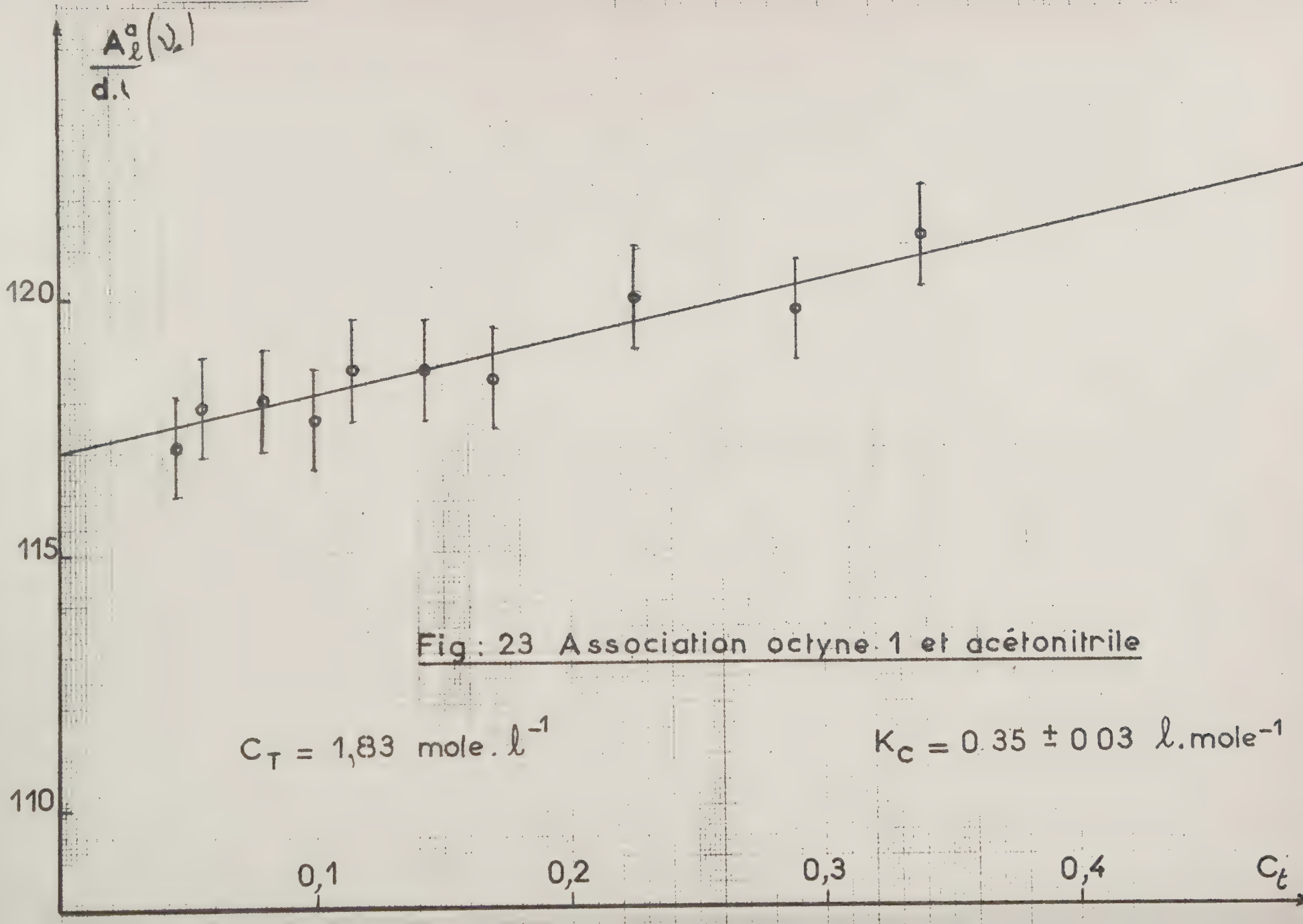


Fig : 23 Association octyne-1 et acétonitrile

$C_T = 1,83$ mole. ℓ^{-1}

$K_C = 0.35 \pm 0.03$ ℓ.mole^{-1}

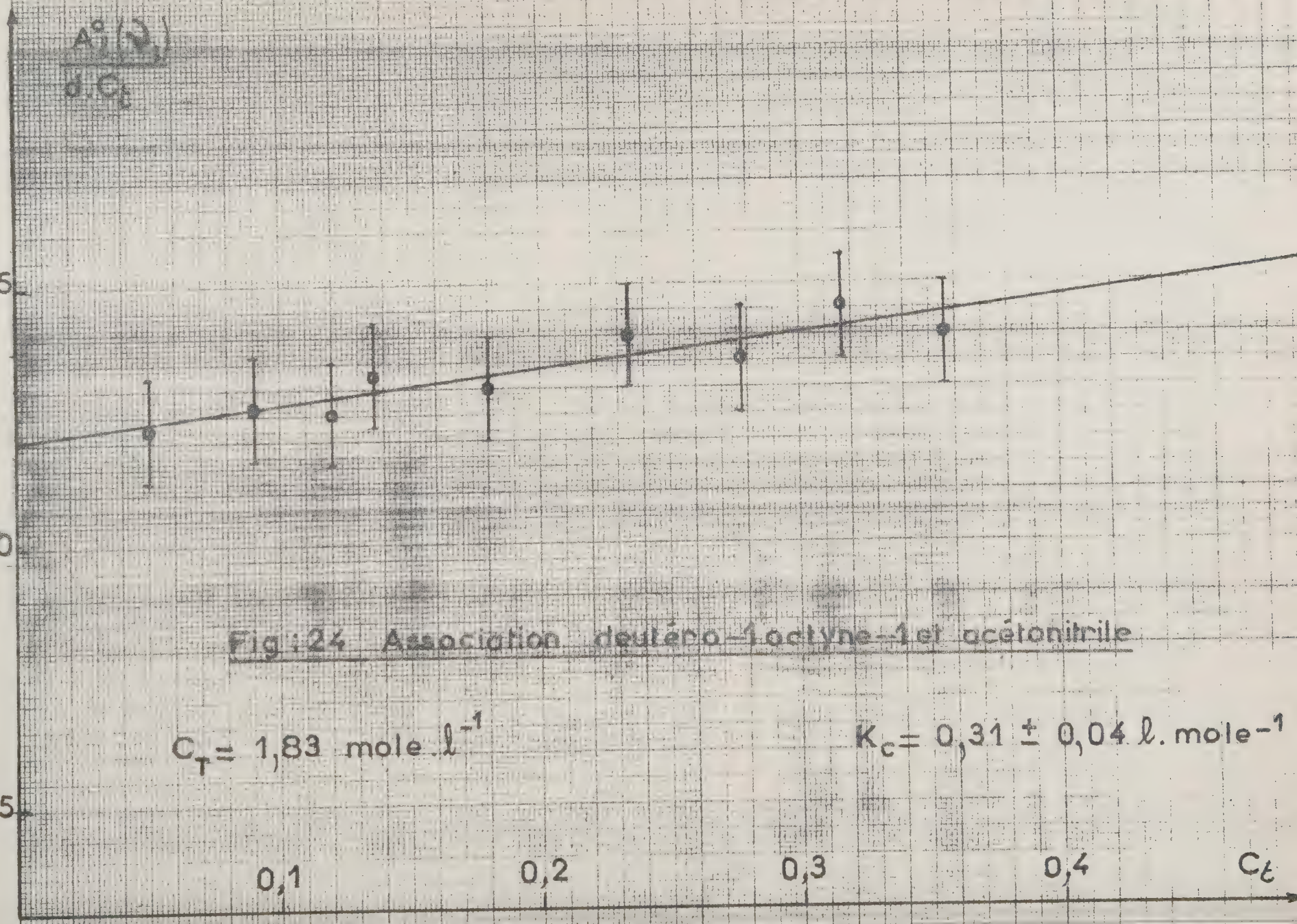


Fig : 24 Association deutéro-1 octyne-1 et acétonitrile

$C_T = 1{,}83$ mole ℓ^{-1}

$K_c = 0{,}31 \pm 0{,}04\ \ell.\text{mole}^{-1}$

pour l'octyne-1 et le deutéro-1 octyne-1 en présence d'octyne-2. Sur les figures 20 et 21 sont portés les résultats obtenus.

La courbe $\frac{A^a_{\ell}(\nu_1)}{d.C_{\ell}}$ en fonction de C_{ℓ} , formule(3), étant assimilée à une droite au voisinage de $C_{\ell} = 0$ on en déduit pour

l'octyne-1	$K_c = 0,22 \pm 0,04$
le D-1 octyne-1	$K_c = 0,20 \pm 0,04$

Dans les deux cas le calcul de la courbure à l'origine montre que celle-ci est très petite ce qui justifie pleinement l'assimilation de la courbe à une droite dans l'intervalle de concentration 0 à 0,4 mole/litre.

Remarquons que pour satisfaire à la condition solution étendue en accepteur on a dû adopter pour C_T une valeur nettement inférieure à C''_T.

32. Acétonitrile accepteur

Les figures 22a et 22b donnent l'aspect des courbes d'absorption pour l'octyne-1 et le deutéro-1 octyne-1 en présence d'acétonitrile.

Sur les figures 23 et 24 sont portés les résultats obtenus. On en tire comme ci-dessus:

octyne-1	$K_c = 0,35 \pm 0,03$
deutéro-1 octyne-1	$K_c = 0,31 \pm 0,04$

Le calcul de la courbure à l'origine montre que celle-ci est très faible.

Ici encore on a dû adopter pour C_T une valeur un peu inférieure à C''_T dans le cas de l'octyne-1, nettement inférieure à C''_T dans le cas du deutéro-1 octyne-1.

33. Para-dioxanne accepteur

Les résultats obtenus sont portés sur les figures 25 et 26. On en déduit:

octyne-1	$K_c = 0,49 \pm 0,02$
deutéro-1 octyne-1	$K_c = 0,44 \pm 0,02$

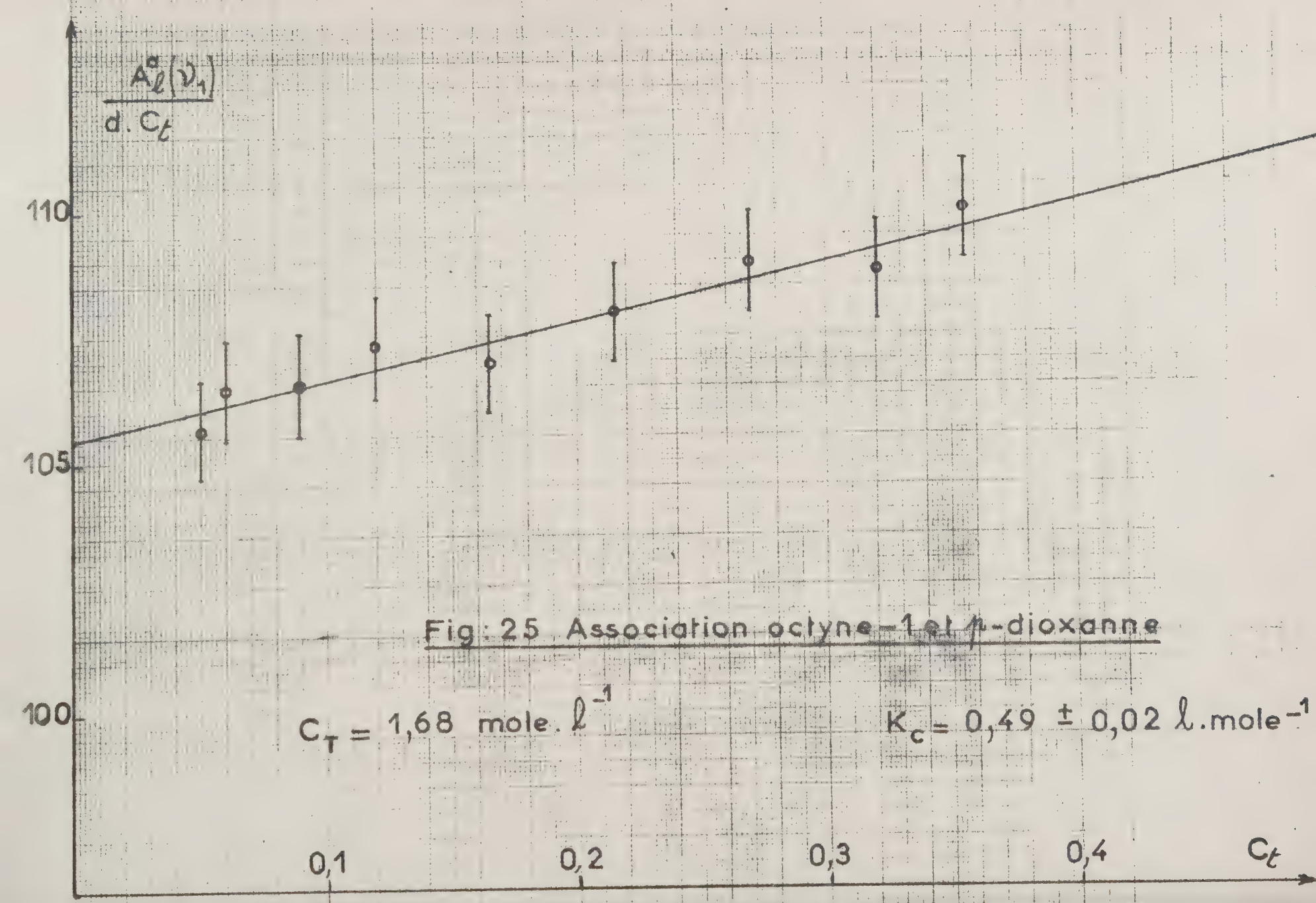


Fig : 25 Association octyne-1 et 1,4-dioxanne

$C_T = 1{,}68$ mole. ℓ^{-1} $\qquad K_c = 0{,}49 \pm 0{,}02\ \ell.\text{mole}^{-1}$

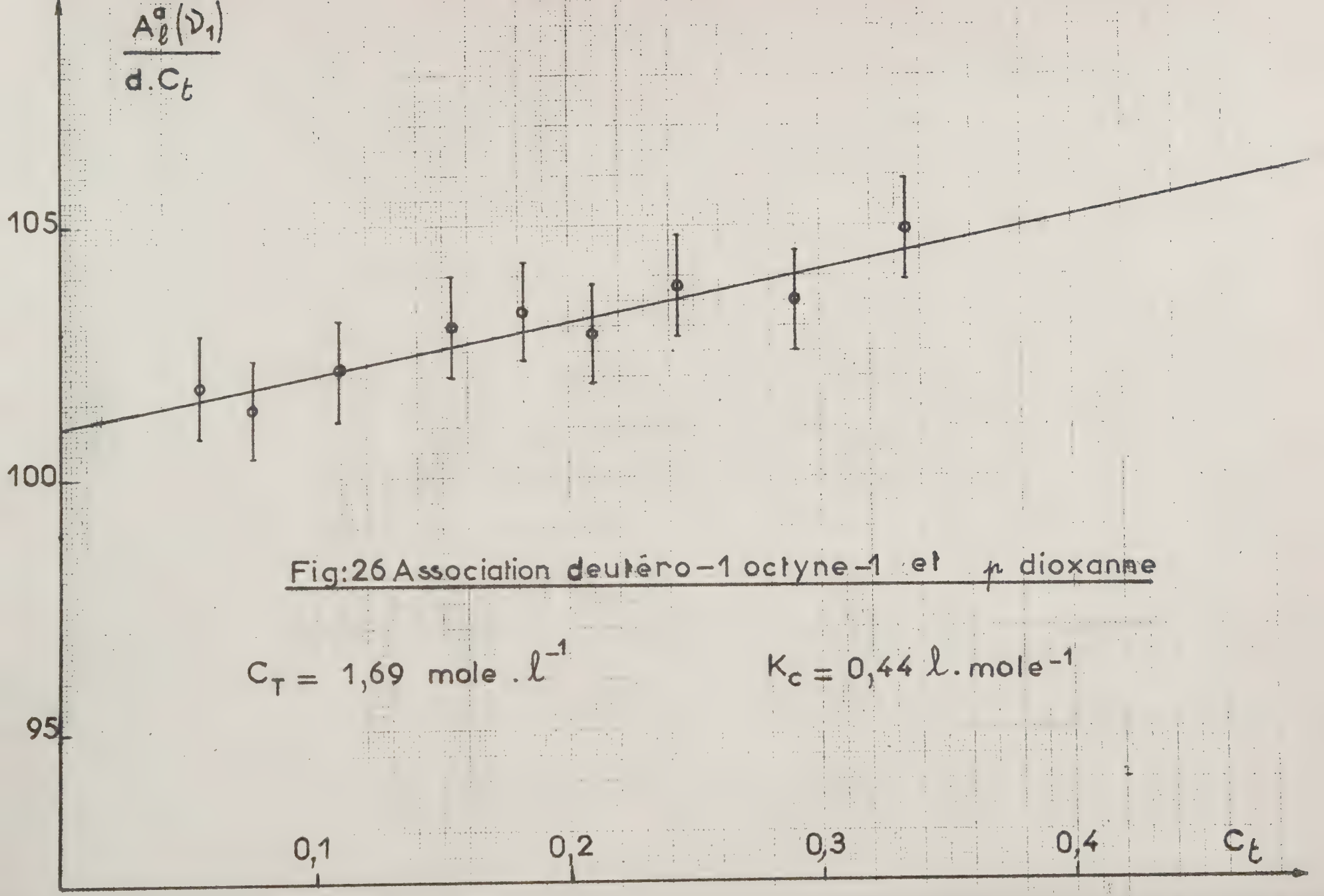


Fig:26 Association deutéro-1 octyne-1 et p dioxanne

$C_T = 1{,}69$ mole $.\ell^{-1}$ $\quad K_c = 0{,}44\ \ell.\text{mole}^{-1}$

A ces valeurs correspond une courbure à l'origine très petite.

Avec le p-dioxanne la valeur adoptée pour C_T satisfait dans le cas du deutéro-1 octyne-1 comme dans le cas de l'octyne-1 aux conditions optimales d'emploi de la méthode.

On notera que les résultats obtenus concernant les constantes d'association moléculaire confirment un certain nombre de remarques déjà faites dans le cours de cette étude : pour les composés étudiés

- la liaison pontale R - C≡C - H ... Y est plus "forte" que la liaison pontale R - C≡C - D ... Y homologue ;
- la triple liaison C≡C a, en position 2, un caractère plus basique qu'en position 1 dans le même squelette carboné ;
- la triple liaison C≡N a un caractère plus basique que la triple liaison C≡C.

Certains expérimentateurs (126,135,132) ont cherché à relier la force de la liaison par pont hydrogène (ou deutérium), ou la constante K_c de l'équilibre relatif à la formation de cette liaison, à la valeur correspondante du rapport $\frac{\Delta\nu}{\nu_g}$ intervenant dans le tracé du diagramme de Kirkwood, Bauer et Magat. A priori, il nous semble plus rationnel d'utiliser non pas ce dernier rapport mais la quantité

$$\frac{\nu_c - \nu_\ell}{\nu_g}$$

ν_ℓ : nombre d'ondes du maximum d'absorption du vibrateur libre dans le solvant considéré (solution binaire),

ν_c : nombre d'ondes du maximum d'absorption du vibrateur perturbé par formation d'un complexe d'association avec le solvant considéré (même solution binaire que pour ν_ℓ).

$\nu_c - \nu_\ell$ est la distance entre le point figuratif du vibrateur perturbé (indice c) et le point figuratif du vibrateur libre (indice ℓ) sur le diagramme K.B.M.

Sur les figures 27a pour l'octyne-1, 27b pour le deutéro-1 octyne-1, on a porté en abscisse la quantité

$$\frac{\nu_c - \nu_\ell}{\nu_g}$$

et en ordonnée K_c.

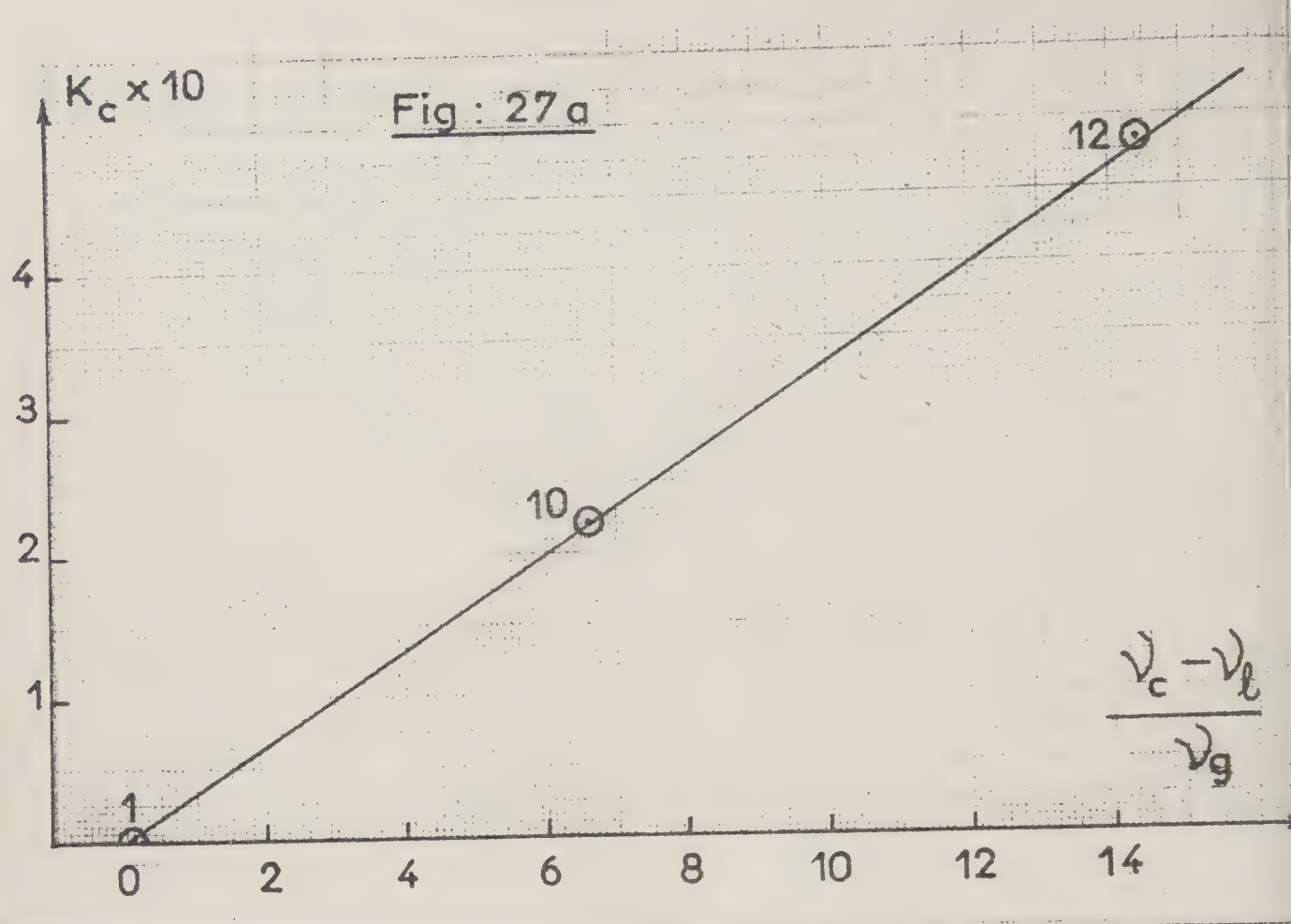


Fig : 27 a

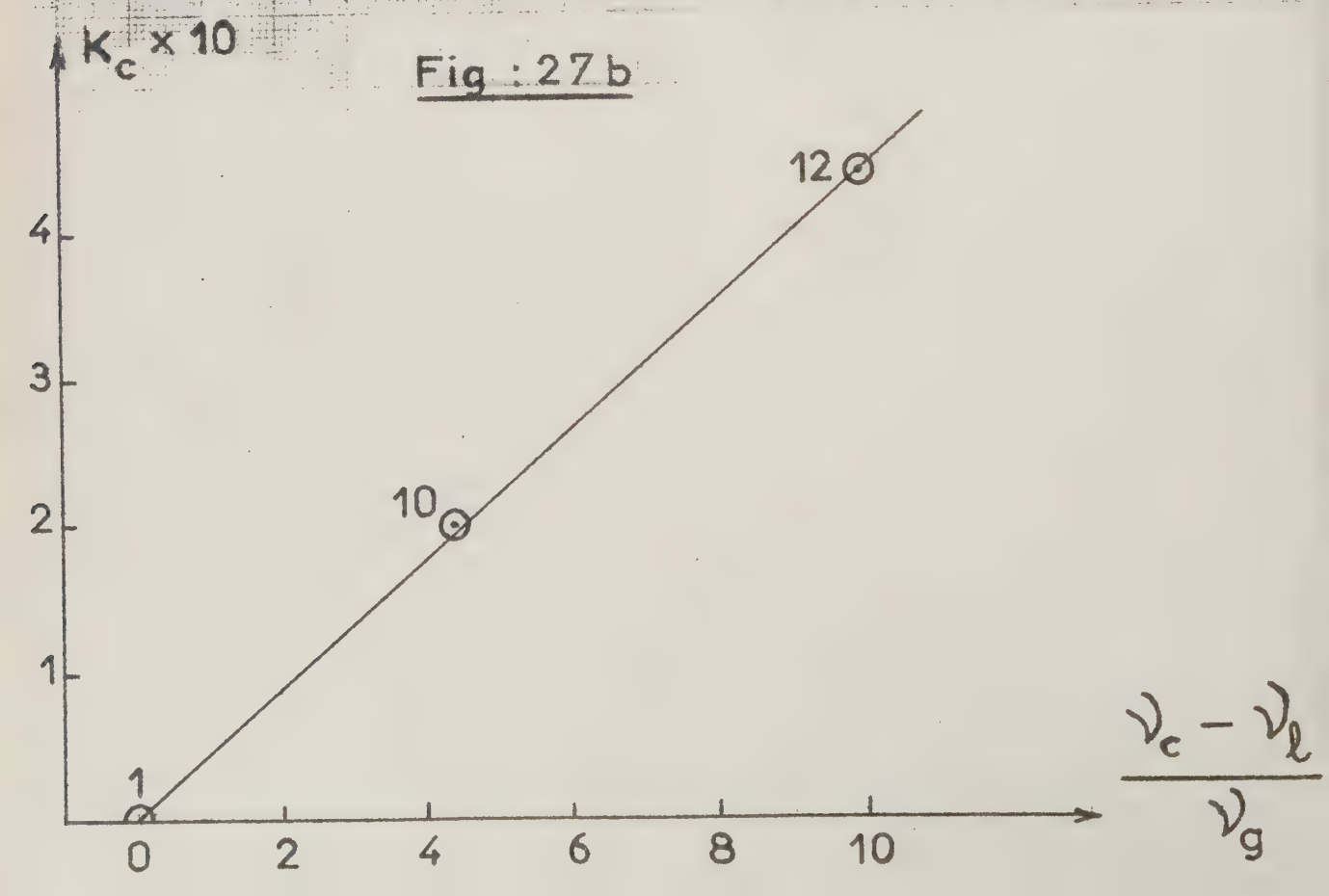


Fig : 27 b

On constate que pour ces deux "donneurs" et les "accepteurs" considérés dans le présent travail les constantes d'association K_c sont en première approximation proportionnelles aux quantités

$$\frac{\nu_c - \nu_l}{\nu_g}$$ correspondantes.

Le point figuratif correspondant à l'acétonitrile n'a pas pu être porté sur les graphiques, la quantité $\nu_c - \nu_l$ n'étant pas connue (la décomposition graphique de la bande totale d'absorption n'a pas été faite), mais de ces graphiques on déduit pour

$$\frac{\nu_c - \nu_l}{\nu_g}$$ des valeurs compatibles avec l'ensemble des résultats.

Fig.27a : octyne-1 ; Fig.27b : deutéro-1 octyne-1

Variation de la constante d'association K_c en fonction de la quantité $\frac{\nu_c - \nu_l}{\nu_g}$ définie à partir d'une solution binaire étendue en donneur dans

1. solvants inertes (C_6H_{14} , CCl_4 , CS_2 ...)
10. octyne-2
12. p-dioxanne

CONCLUSIONS

Après une étude des différentes méthodes de préparation des hydrocarbures acétyléniques mono-et di-substitués nous avons retenu celles donnant à priori les produits les plus faciles à purifier. Utilisant en outre des méthodes modernes de purification (distillation analytique) et de contrôle de pureté (chromatographie en phase vapeur) nous avons réussi à préparer à l'état très pur une trentaine d'hydrocarbures acétyléniques mono- ou di-substitués. A partir des alcynes-1 ont été obtenus les halogéno-1 alcynes-1 et les deutéro-1 alcynes-1. Pour tous ces composés quelques constantes physiques ont été précisées et étudiées d'un point de vue comparatif.

Dans le domaine des spectres électroniques l'absorption des halogéno-1 alcynes-1 a été publiée pour la première fois. La nature exacte de la transition qui donne naissance à l'absorption de plus grande longueur d'onde de ces corps reste à préciser ; cette question est actuellement à l'étude. L'absorption du phénylacétylène et celle du phényl-3 propyne-2 ont été examinées d'un point de vue comparatif et structural avec celle du benzène, de l'éthylbenzène et du styrène.

Dans le domaine des spectres de vibration, utilisant conjointement l'absorption infrarouge et l'émission Raman, on a étudié plus spécialement :

1) pour les alcynes-1 et les deutéro-1 alcynes-1
- les vibrations $\nu(CC{-}H)$ et $\nu(CC{-}D)$ et leur premier et second harmoniques ;
- les vibrations $\nu(C{\equiv}C)_H$ et $\nu(C{\equiv}C)_D$;
- les intensités d'absorption intégrales de ces vibrations.

L'ensemble de cette étude démontre de façon certaine l'existence d'un couplage entre les vibrations de valence $\nu(CC{-}H)$ et $\nu(C{\equiv}C)$ dans les alcynes-1.

2) pour les hydrocarbures acétyléniques disubstitués et les halogéno-1 alcynes-1 la vibration $\nu(C{\equiv}C)$ et son intensité relative.

le problème de l'attribution des deux raies obtenues en émission Raman a été discuté ; une attribution a été donnée qui affecte la raie vers 2238 cm^{-1} à $\nu(C{\equiv}C)$.

Des résultats intéressants ont de plus été obtenus concernant différentes vibrations de déformation angulaire, quelques raies harmoniques et quelques raies de combinaison.

Une étude importante a été faite sur les complexes d'association moléculaire donnés par les alcynes-1 :

1) pour la première fois il a été montré de façon certaine que les alcynes-1 donnent, grâce à l'hydrogène (ou au deutérium) acétylénique vrai, des complexes d'association par formation d'une liaison par pont hydrogène avec les "accepteurs" de proton suivants :

oxygène d'éther-oxyde ou de cétone,
doublet π des liaisons $C{\equiv}N$,
doublet π des liaisons $C{\equiv}C$
sextet électronique aromatique,
doublet libre d'un halogène,

la "force" de la liaison pontale formée, décroissant dans cet ordre. De plus, dans tous les cas étudiés, la liaison pontale CC-H... est plus forte que la liaison pontale CC-D... homologue.

En particulier on a mis en évidence l'association des alcynes-1 et des deutéro-1 alcynes-1 avec eux-mêmes.

2) la théorie de la détermination, à partir des résultats d'absorption infrarouge, des constantes des équilibres de formation des complexes signalés ci-dessus a été exposée et discutée de façon précise ; les conditions d'utilisation optimale de la méthode ont été parfaitement définies.

3) cette méthode a été appliquée à la détermination des constantes d'association de l'octyne-1 et du deutéro-1 octyne-1
- avec eux-mêmes (formation de dimères),
- avec quelques accepteurs de proton d'espèces différentes (formation de complexes d'association du type 1-1).

L'ensemble de tous les résultats obtenus est parfaitement cohérent.

* *

*

BIBLIOGRAPHIE

(1) JOHNSON et Mc EVEN, J.Am.Chem.Soc. 48, 469 (1926)

(2) SCHOFIED et SIMPSON, J.Chem.Soc. 512 (1948)

(3) HESSLER, Org. Syntheses, Coll.Vol.1, 438 (1941)

(4) H.H. GUEST, J.Am.Chem.Soc. 50, 1746 (1928)

(5) M.BOURGUEL, Thèse Paris 1925, Ann.Chim 3, 191 et 325 (1925)

(6) K.N. CAMPBELL et O'CONNOR, J.Am.Chem.Soc. 61, 2897 (1939)

(7) P.LEBEAU et M. PICON, Comptes Rendus 156, 1077 (1913)

(8) M. PICON, Bull.Soc.Chim. 29, 709 (1921)

(9) T.H. VAUGHN, R.R. VOGT, J.A. NIEUWLAND,
a) J.Am.Chem.Soc. 56, 2120 (1934) ;
b) J.Am.Chem.Soc. 57, 510 (1935) ;

(10) T.H. VAUGHN, G.HENNION, R.R. VOGT, J.A.NIEUWLAND,
J.Org.Chem. 2, 1, (1937)

(11) HENNE et GREENLEE a) J.Am.Chem.Soc. 65, 2020 (1943)
b) J.Am.Chem.Soc. 67, 484 (1945)

(12) CAMPBELL et EBY, J.Am.Chem.Soc. 63, 2683 (1941)

(13) A.L. KRANZFELDER et F.J. SOWA, J.Am.Chem.Soc. 59, 1490 (1937)

(14) E.A. BRIED, G.F. HENNION, a) J.Am.Chem.Soc. 59, 1310 (1937) ;
b) J.Am.Chem.Soc. 60, 1717 (1938)

(15) S.D. THORN, G.F. HENNION, J.A. NIEUWLAND,
J.Am.Chem.Soc. 58, 796 (1936)

(16) V. GRIGNARD et H. PERRICHON, Ann.Chim. 5, 36, (1926)

(17) F. STRAUSS, L. KOLLEK, W. HEYN, Ber. 63, 1869 (1930)

(18) R. TRUCHET, Ann.Chim. 16, 309 (1931)

(19) T. JACOBS, Organic Reactions V, 48 (1949)

(20) HERSHBERG, Anal.Chem. 8, 313 (1936)

(21) Inorganic Syntheses 2, 128 (1946)

(22) MOISSAN, Comptes Rendus 127, 911 (1898)

(23) JOHNSON et Mc EVEN, J.Am.Chem.Soc. 48, 469 (1926)

(24) VAUGHAM et NIEUWLAND, J.Am.Chem.Soc. 55, 2150 (1933)

(25) Organic Sytnheses 2, 111 (1948)

(26) IVITSKY, Bull.Soc.Chim 35, 357 (1924)

(27) a) Ch. PREVOST communication personnelle

b) G. VAVON, R. DULOU, N. LOZAC'H, Manipulation de chimie organique p. 13 (1945)

(28) K. CAMPBELL, Org.Synth. 30, 72 (1950)

(29) TIFFENEAU, Comptes rendus 139, 482 (1904)

(30) JOHSON et Mc EWEN, J.Am.Chem.Soc. 48, 469 (1926)

(31) T.F. RUTLEDGE, J.Org.Chem. 24, 840 (1959)

(32) R. ROMANET, B. WOJTKOWIAK, Bull.Soc.Chim. 1500 (1960)

(33) B. BRAILLON et R. ROMANET, Conférence Maxwell-Ampère. Londres 1959. Archives des Sciences (Genève), vol.12 fasc. spec. 1959.

(34) BRATTAIN, RASSMUSSEN et CROVATH, J.Appl.Phys. 14, 418 (1943).

(35) FRY, NUSBAUM et RANDALL, J.Appl.Phys. 17, 128 (1946).

(36) A. OPLER, J.Opt.Soc.Amer. 40, 401 (1950).

(37) H. SPONER, G. NORDHEIM, A. SKLAR et E. TELLER, J.Chem.Phys. 7, 207 (1939).

(38) BUISSON, JAUSSERAN et ROUARD, Revue Opt. 12, 70 (1933)
K. WATANABE, E.INN et M. ZELIKOFF. J.Chim.Phys. 21, 1026 (1953).

(39) B. WOJTKOWIAK et R. ROMANET, Comptes rendus 250, 2865 (1960)

(40) E. CARR et H. STÜCKLEN, J.Chem.Phys. 4, 760 (1936)

(41) J. PLATT et H. KLEVENS, Rev.Mod.Phys. 16, 182 (1944)

(42) J. GARY et L. PICKETT, J.Chem.Phys. 22, 1266 (1954)

(43) L. JONES et L. TAYLOR, Anal.Chem. 27, 228 (1955)

(44) R. ROMANET et B. WOJTKOWIAK, Comptes rendus 250, 3305 (1960).

(45) K. BOWDEN, E. BRAUDE et E. JONES, J.Chem.Soc. 948 (1946)

(46) K. BOWDEN et E. BRAUDE, J.Chem.Soc. 1068 (1952).

(47) G. FORSTER et J. WAGNER, Z.Phys.Chem.B, 35, 343 (1937)

(48) W. ROBERTSON et F. MATSEN, J.Am.Chem.Soc.72, 5252 (1950).

(49) C. RECTOR, G. SCHAEFFER et J. PLATT, J.Chem.Phys. 17, 460 (1949)

(50) P. RAMART-LUCAS, Bull.Soc.Chim. 51, 289 (1932) ;
1, 719 (1934) ; 3, 723 (1936).

(51) W. ROBERTSON, J.MUSIC et A. MATSEN, J.Amer.Chem.Soc., 72, 5250 (1950)
P. RAMART-LUCAS et T. GUILMART, Bull.Soc.Chim, 405 (1950).

(52) R. MORTON, A. HASSAN et T. CALLOWAY, J.Chem.Soc., 883 (1934).

(53) L. PICKETT, M. MUNTZ et Mc PHERSEN, J.Am.Chem.Soc., 73, 4862 (1951)

(54) D. CRAIG. J.Chem.Phys. 17, 1358 (1949)

(55) D. CRAIG, Discuss. Faraday Soc. 9, 5 (1950)
Proc.Roy.Soc. 200 A, 401 (1950)

(56) K. BOWDEN, E. BRAUDE. J.Chem.Soc. 1068 (1952)
J. PLATT et H. KLEVENS, Chem.Reviews. 41, 301 (1947)
W. PRICE et A. WALSH, Proc.Roy.Soc. A 191, 22 (1947)
" " Discuss.Far.Soc. 9 53 (1950)

(57) G. BERTHIER et B. PULLMAN, Comptes rendus 228, 397 (1949)

(58) N. SHEPPARD et D. SIMPSON, Quaterley Reviews 6, 1 (1952)

(59) J. LECOMTE, Handbuch der Physik, vol.26.p 428. Springer-Verlay (1958).

(60) J. WOTIZ et F. MILLER, J.Am.Chem.Soc. 71, 3441 (1949)

(61) J. CRAWFORD et Coll. J. Opt.Soc.Amer. 43, 941 (1953)

(62) L. JONES J.Chem.Phys. 24, 1250 (1956)

(63) E. PLYLER et Coll. J.Research Nat.Bur.Standards, 48, 221 (1952)

(64) A. LANGSETH. Z. Physik. 72, 350 (1931)

(65) W. ARGUS, C.INGOLD et A.LECKIE. J.Chem.Soc. 925 (1936)

(66) M. FENSKE et coll. Anal.Chem., 19, 700 (1947)

(67) E. PLYLER et coll. J.Research Nat.Bur. Standards, 49, 13 (1952)
45, 462 (1950) ; 58, 195 (1957)

(68) R. ROMANET et B. WOJTKOWIAK, Comptes rendus 251, 364 (1960)

(69) F. CLEVELAND, M. MURRAY et H. TAUFEN, J.Chem.Phys.
10, 172 (1942)

(70) B. CRAWFORD, J.Chem.Phys. 8, 526 (1940)

(71) B. CRAWFORD et S. BRINKLEY, J.Chem.Phys. 9, 69 (1941)

(72) D. BOYD et H. THOMPSON. Trans.Far.Society 48, 493 (1952)

(73) R. GRISENTHWAITE et H.THOMPSON, Trans.Far.Society 50, 212 (1954)

(74) G. HERZBERG, Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. Van Nostrand (1945)

(75) G. GLOCKER et C.MORRELL J.Chem.Phys. 4, 15 (1936)

(76) E. BELL et H. NIELSON, J.Chem.Phys. 18, 1382 (1950)

(77) R. TALLEY et A. NIELSEN Phys. Rev. 82, 338 (1951)

(78) J. OVEREND et H. THOMPSON, Proc.Roy.Soc.London.Ser. A 234, 307 (1956)

(79) G. GLOCKER et M.RENFREW, J.Chem.Phys. 6, 340 (1938)

(80) G. GLOCKER et H. DAVIS, J.Chem.Phys. 2, 881 (1934)

(81) B.L. CRAWFORD J.Chem.Phys. 7, 140 (1939)

(82) M.L. JOSIEN, PHAM-VAN-HUONG et J. LASCOMBE, Comptes rendus 251, 1379 (1960)

(83) J. BRAND, G. ELLINGTON, J. MORMAN J.Chem.Soc. 2526 (1960)

(84) J. JACOB Comptes rendus 250, 1624 (1960)

(85) G. GLOCKER et WALL Phys.Rev. 51, 529 (1937)

(86) B. WOJTKOWIAK et R. ROMANET, à paraître.

(87) M. MURRAY et F. CLEVELAND, J.Am.Chem.Soc. 61, 3546 (1939)

(88) M. PADHYE et S. RAO, J.Sci.Ind. Res. (India) 18 B, 499 (1959)

(89) F. CLEVELAND et M. MURRAY J.Chem.Phys. 11, 450 (1943)

(90) R. BADGER, J.Chem.Phys. 5, 178 (1937)

(91) B. CRAWFORD J.Chem.Phys. 7, 555 (1939)

(92) I. MILLS et H. THOMPSON, Proc.Roy.Soc. London Ser A, 226, 306 (1954)

(93) D. DAVIDSON et H. BERNSTEIN Can.J.Chem. 32, 1226 (1955)

(94) A. MEISTER J.Chem.Phys. 16, 950 (1948)
J. ZIOMEK et F. CLEVELAND J.Chem.Phys. 17, 578 (1949)

(95) S. FERRIGLE, F. CLEVELAND et A. MEISTER J.Chem.Phys. 20, 1928 (1952)

(96) B. GREDY Ann.Chimie 4, 5 (1935)

(97) H. CHENG et J. LECOMTE J.Phys. 6, 477 (1935)

(98) R. ARNETT et B. CRAWFORD Jr. J.Chem.Phys. 18, 118 (1950)

(99) B. CRAWFORD, Jr. J.Chem.Phys. 20, 977 (1952)

(100) O. REDLICH, Z.physik.Chem.B.28, 371 (1935)

(101) W.S. BENEDICT, R. HERMAN, G.E. MOORE et S. SILVERMAN J.Chem.Phys. 26, 1671 (1957)

(102) Thèse J.P. LEICKNAM, Bordeaux, Dec.1958

(103) R. LORD, B. NOLIN et H. STIDHAM, J.Am.Chem.Soc. 77, 1365 (1955).

(104) D. RAMSAY, J.Amer.Chem.Soc. 74, 72 (1952)

(105) R.NYQUIST et W. POTTS., Spectrochim.Acta 16, 419 (1960)

(106) C. CANNON
a) Research 4, 439 (1951)
b) Mikrochim. Acta. 555 (1955)

(107) C. HUGGINS et G. PIMENTEL, J.Chem.Phys. 23, 896 (1955)

(108) C. HUGGINS, G. PIMENTEL et J. SHOOLERY, J.Chem.Phys. 23, 1244 (1955)

(109) R. HOFFMAN et D. HORNING, J.Chem.Phys. 17, 1163 (1949)

(110) W. DULMAGE et W. LIPSCOMB, Acta Cryst. 4, 330 (1951)

(111) En particulier

A.McKINNIS Ind.Eng.Chem. 47, 850 (1955)
H. HIRAOKA et coll. Rev.Phys.Chem.Japan 24, 13 (1954); 25, 16 et 52 (1955) ; 26, 1 (1956).

(112) S. STANFORD et W. GORDY, J.Am.Chem.Soc. 63, 1094 (1941)

(113) D. COOK, J.Am.Chem.Soc. 80, 49 (1958)

(114) A. BAKER et G. HARRIS, J.Am.Chem.Soc. 82, 1923 (1960)

(115) E. WHIPPLE et coll. J.Am.Chem.Soc. 81, 1321 (1959)

(116) B. WOJTKOWIAK et R. ROMANET Comptes rendus 250, 3980 (1960)

(117) B. WOJTKOWIAK et R. ROMANET Comptes rendus 251, 62 (1960)

(118) dans W.WEST et R. EDWARDS J.Chem.Phys. 5, 14 (1937)

(119) E. BAUER et M. MAGAT, J.Phys.Radium 9, 319 (1938)

(120) A. PULLIN Spectrochim.Acta 13, 125 (1958)

(121) A. BUCKINGHAM
a) Proc.Roy.Society (London) 248 A, 169 (1958)
b) " " " " 255 A, 32 (1960)
c) Trans.Far.Society 56, 753 (1960)

(122) N. BAYLISS et A. REES, J.Chem.Phys. 8, 377 (1940)

(123) N. BAYLISS et coll. Aust.J.Chem. 8, 26 (1955)

(124) Par exemple :

M.L. JOSIEN et N. FUSON, J.Chem.Phys. 22, 1169 et 1264 (1954);
M.L. JOSIEN, J. LEICKMANN et N. FUSON, Bull.Soc.Chim.188 (1958)

(125) L. ONSAGER J.Am.Chem.Soc 58, 1486 (1936)

(126) S. BAUER et R. BADGER J.Chem.Phys. 5, 605 et 839 (1937)

(127) M. DAVIES et G. SUTHERLAND J.Chem.Phys. 6, 755 (1938)

(128) S. VINOGRADOV et R. LINNELL J.Chem.Phys. 23, 93 (1955)

(129) H. TSUBOMURA J.Chem.Phys. 23, 2130 (1955)

(130) T. YOSHINO J.Chem.Phys. 24, 76 (1956)

(131) J. WIDOM, R. PHILIPPE et M. HOBBS J.Am.Chem.Soc. 79, 1383 (1957)

(132) N. FUSON, P.PINEAU et M.L.JOSIEN J.Chim.Phys. 55, 454 et 464 (1958)

(133) V. LINNEL et E. BECKER Spectrochim.Acta 10, 70 (1957)

(134) B. BRAILLON et R. ROMANET 9ème Colloque Ampère, Pise sept.1960. Archives des Sciences, numéro spécial p.537.

(135) J. FOX et A. MARTIN Proc.Roy.Soc. London,A.162, 419 (1937)

(136) R. WEST et CH. KRAIHANZEL J.Am.Chem.Soc. 83, 765 (1961).

Vu
le Président du Jury

R. ROMANET

Vu
le Doyen

N. LOZAC'H

Vu et permis d'imprimer
Caen, le

Le Recteur, Président du
Conseil de l'Université

P. DAURE